Über Komplexverbindungen des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

zu Tübingen

vorgelegt von **Walter Hieber** aus **Stuttgart**

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

1919

Druck der Stuttgarter Buchdruckerei-Gesellschaft A.-G.
(früher Chr. Fr. Cotta's Erben)

Von der Fakultät angenommen den 23. Januar 1919.

Referent: Prof. Dr. **W. Wislicenus.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0155

Die Untersuchungen zu der vorliegenden Abhandlung wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich diesen Ausschnitt aus dem Gebiet der Chemie komplexer Körper bearbeitete, bin ich in hohem Maß zu Dank verpflichtet für die sorgfältige Ausbildung, die er mir angedeihen ließ, und für das mir während meiner Studien- und Assistentenzeit stets bewiesene Wohlwollen und die vielseitige Anregung bei meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich meiner Dankbarkeit gegen den Vorstand des chemischen Laboratoriums

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

Ausdruck verleihen für das überaus freundliche Entgegenkommen und die vielseitige Förderung, die ich während meiner Studien- und Assistentenzeit von seiner Seite erfahren durfte.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil 17

A. Nachweis eines mehrkernigen Kations in den Ferrihypophosphiten . . 17

B. Ueber ein komplexes Anion des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure 30

C. Ferrihypophosphite mit komplexem Anion und Kation 33

Experimenteller Teil 36

A. Verbindungen der Hexa-(penta-)hypophosphito-triferri-Base 37

I. Sulfate 37

II. Perchlorat, Hexachloroantimoniat, Salze mit Eisenchloro-(bromo-) Anionen 41

III. Verbindungen, welche man aus Natriumhypophosphit und Ferrisalzen erhält 47

IV. Verbindungen, welche bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze entstehen 50

V. Ferrihypophosphite 55

B. Verbindungen mit dem Aquo-pentahypophosphito-ferri-Anion 61

C. Verbindungen mit komplexem Anion und Kation 63

Einleitung.

Die anorganischen Verbindungen zerfallen in zwei große Klassen, in solche erster und in solche höherer Ordnung. Zu den ersteren gehören sämtliche Verbindungen, welche wie Natriumchlorid, Wasser, Phosphortrichlorid, Mercurisulfid, Chloroform monomolekular sind und deren Formeln unter der Annahme der gewöhnlichen Valenzen geschrieben werden können. Die anderen bestehen aus mehreren Molekülen von Verbindungen erster Ordnung und enthalten durchweg entweder ein komplexes Kation, oder ein solches Anion, oder es sind komplexe Nichtelektrolyte. Für die Aufstellung von Konstitutionsformeln solcher Komplexe nimmt Werner, der die jetzigen Anschauungen entwickelt hat, eine neue Art von Valenzen in Anspruch, die er Nebenvalenzen nennt. Derartige Nebenvalenzen äußert ein Atom dann, wenn es seine Hauptvalenzen bereits abgesättigt hat. Die folgenden Verbindungen sind Beispiele hiefür:

$Co\,Cl_3 \cdot 6\,NH_3 = [Co\,(NH_3)_6]\,Cl_3$, Hexammin-kobaltichlorid;
komplexes Kation

$Ca\,Cl_2 \cdot 6\,H_2O = [Ca\,(H_2O)_6]\,Cl_2$, Hexaquo-calciumchlorid;

$Sn\,Cl_4 \cdot 2\,KCl = [Sn\,Cl_6]\,K_2$, Kalium-hexachloro-stannat;
komplexes Anion

$Co(NO_2)_3 \cdot 3\,NH_3 = \left[Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$, Trinitro-triammin-kobalt.
komplexer Nichtelektrolyt.

Die Ammoniak- und Wasser-Moleküle in diesen Komplexen sind je durch eine Nebenvalenz des Stickstoff- und Sauerstoffatoms an das Metallatom gebunden, welches somit seinerseits die entsprechende

Anzahl Nebenvalenzen äußert. Die Hauptvalenzen der Metallatome sind durch Säurereste im Anion oder auch im Komplex selbst abgesättigt. In dem angeführten Hexachlorostannat sind von den sechs Chloratomen zwei durch Nebenvalenzen an das Zinn gebunden, welche ihrerseits ihre Hauptvalenzen durch die Kaliumatome im Kation befriedigt haben. Hiernach würden in manchen Komplexen beide Arten von Valenzen auftreten, was jedoch Werner für unwahrscheinlich ansieht. Er nimmt an, daß im Komplex beide Arten von Valenzen gleichartig werden.

Für die Zusammensetzung solcher komplexer Kationen, Anionen und Nichtelektrolyte haben sich Gesetzmäßigkeiten auffinden lassen, welche Werner in seiner Koordinationslehre zusammengefaßt hat. Es hat sich herausgestellt, daß die Zahl der von einem Metallatom in solchen Komplexen gebundenen Moleküle von Verbindungen erster Ordnung wie Ammoniak, Wasser u. a., oder von Säureresten oder auch von beiden zusammen in überaus vielen Fällen sechs beträgt; so durchweg bei den komplexen Verbindungen des dreiwertigen Kobalts, Chroms, Rhodiums, des vierwertigen Platins u. a. Hieraus ist ersichtlich, daß die Wertigkeit des Trägermetallatoms für die Zahl der gebundenen Ammoniakmoleküle bezw. Säurereste nicht maßgebend ist, vielmehr macht es den Eindruck, als hätte ein solches Atom das Bestreben, sich mit einer gleichen Anzahl solcher Gruppen zu umgeben. Da aber ferner auch zwei- und fünfwertige Metalle in den von ihnen gebildeten Komplexen sechs solche Atomgruppen als obere Grenzzahl enthalten:

$[\overset{II}{Fe}(CN)_6]\ K_4 \cdot 3\ H_2O$, Kaliumferrocyanid;

$[\overset{V}{Sb}\ Cl_6]\ H \cdot 4^1/_2\ H_2O$, Hexachloroantimonsäure;

$[\overset{II}{Fe}(H_2\ O)_6]\ (SO_4\ NH_4)_2$, Mohr'sches Salz;

scheint es, daß Metallatome ganz allgemein die Rolle von Zentralatomen spielen, um welche diese Atomgruppen angeordnet sind. Die Zahl der so angeordneten Atomgruppen nennt Werner Koordinationszahl. Wie man sieht, handelt es sich hier um eine räumliche Gesetzmäßigkeit und Werner sieht die Koordi-

nationszahl als eine Raumzahl und nicht als eine Valenzzahl an. Hiefür spricht ganz besonders der Umstand, daß, wenn aus einem solchen Komplex eine Gruppe austritt, eine andere sogleich seine Stelle einnimmt, ferner daß z. B. auch ein zweiwertiges Sauerstoff- und Schwefelatom und häufig auch zweiwertige Säurereste nur eine Koordinationsstelle besetzen:

$$\left[Co\,(NH_3)_6\right]Cl_3 \quad - \quad \left[Co\,\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2 + NH_3;$$

Hexammin-kobaltichlorid — Chloropentammin-kobaltichlorid.

$\left[Mo\,\begin{matrix}O_2\\Cl_4\end{matrix}\right](NH_4)_2$, Tetrachloro-dioxo-molybdänat;

$[Ge\,S_6]\,Ag_8$, Argyrodit, Silbersulfogermaniat;

$[Te\,O_6]\,H_6$, Tellursäure;

$\left[Co\,\begin{matrix}(NH_3)_5\\SO_4\end{matrix}\right]Cl$, Sulfato-pentammin-kobaltichlorid.

Außer der Koordinationszahl sechs tritt in erster Linie die Koordinationszahl vier auf, so durchweg bei den zahlreichen Komplexen, die das zweiwertige Platin, das Kupfer, dreiwertiges Gold und Bor bildet. Aber auch die Koordinationszahlen drei, zwei, fünf kommen noch ziemlich häufig vor; selten sind die Koordinationszahlen acht und eins, sieben ist noch zweifelhaft.

Alle bisher angeführten Komplexe enthielten ein einziges Zentralatom. Es gibt aber nicht wenige Verbindungen mit Komplexen, in denen mehr als ein Zentralatom vorhanden ist. Man nennt diese, im Gegensatz zu den obigen als einkernig bezeichneten Komplexen, mehrkernig, und zwar gibt es sowohl mehrkernige komplexe Kationen und Anionen als mehrkernige komplexe Nichtelektrolyte. Der Zusammenhalt der Metalle in diesen mehrkernigen Komplexen kommt meistens durch dieselben Nebenvalenzen zustande, die auch bei den einkernigen auftreten, und für ihre Zusammensetzung gelten im allgemeinen die bei den einkernigen Komplexen beobachteten Gesetzmäßigkeiten der Koordinationslehre.

Ich möchte im folgenden auf die Konstitution der mehrkernigen Kationen[1] näher eingehen, da die vorliegende Dissertation sich zum größeren Teile mit solchen befaßt. Zudem läßt sich das Wesen der mehrkernigen Verbindungen überhaupt am besten an den Metallammoniakverbindungen, bei denen es sich um komplexe Kationen handelt, erörtern.

Eine solche Verbindung bekommt man z. B. beim Erhitzen von cis-Hydroxo-aquo-dien[2]-chromibromid, indem das Wassermolekül austritt. Nach den bei den einkernigen Verbindungen geltenden Regeln (S. 3) würde zu erwarten sein, daß dann ein Bromatom in das Kation eintreten sollte:

$$\left[\begin{matrix} & en_2 & \\ Cr & H_2O & \\ & OH & \end{matrix}\right] Br_2 = \left[\begin{matrix} & en_2 & \\ Cr & OH & \\ & Br & \end{matrix}\right] Br + H_2O.$$

Untersucht man jedoch die Eigenschaften des gebildeten Salzes, so findet man, daß sämtliche Bromatome nach wie vor ionogen gebunden sind; sie werden von Silbernitrat sogleich gefällt und lassen sich durch beliebige andere Säurereste ersetzen. Es kann also nicht eines der beiden Bromatome im Kation sich befinden. Des weiteren besitzen die Hydroxylgruppen in der neuen Verbindung nicht mehr den Charakter von Hydroxogruppen, die mit Säuren unter Bildung von Aquokationen reagieren, indem das Wasserstoffatom der Säure mit der Hydroxogruppe ein Aquomolekül im Kation bildet, wie es beim ursprünglichen Bromid der Fall ist:

$$\left[\begin{matrix} & en_2 & \\ Cr & H_2O & \\ & OH & \end{matrix}\right] Br_2 + H\,Br = \left[\begin{matrix} & en_2 & \\ Cr & & \\ & (H_2O)_2 & \end{matrix}\right] Br_3.$$

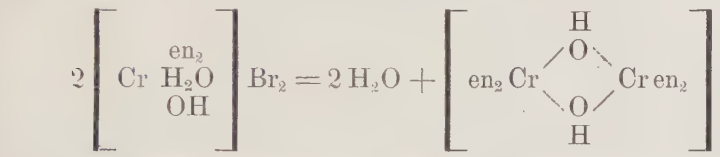
Hierbei wird diejenige Hauptvalenz des dreiwertigen Chroms, welche vorher durch die Hydroxylgruppe abgesättigt war, durch das Brom

[1] Als Fälle mehrkerniger Verbindungen mit komplexem Anion seien die Isopolysäuren wie die Polychromate, die Heteropolysäuren wie die Bor-, Kiesel- und Phosphor-Molybdänsäure und Halogenosalze vom Typus $2\,Sb\,Cl_3 \cdot Rb\,Cl \cdot H_2O$. sowie Oxyhalogenosalze wie $3\,Mo^{VI}O_2Cl_2 \cdot KCl.\,3\,H_2O$ erwähnt.

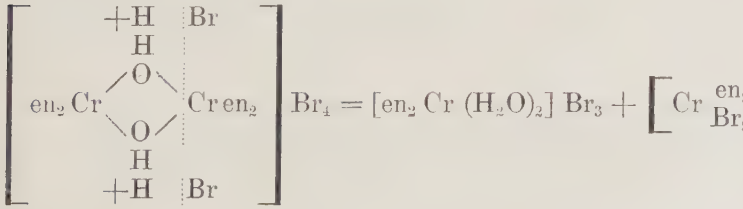
[2] „en“ = Aethylendiamin; dieses besetzt zwei Koordinationsstellen.

im Anion befriedigt, während das entstandene Aquomolekül nunmehr durch eine Nebenvalenz des Sauerstoffs an das Chromatom gebunden wird.

Das neue Bromid gibt jedoch mit Säuren keine solche Aquoverbindung: die Hydroxylgruppe hat also nicht mehr die Eigenschaft von Hydroxogruppen. Dies ist aber nur möglich, wenn der Sauerstoff bereits eine Nebenvalenz geäußert hat. Er kann diese aber nur gegen das Chromatom eines andern Moleküls betätigen, und infolgedessen sind nun die beiden Kerne durch Nebenvalenzen vom Chrom nach dem Hydroxylsauerstoff vereinigt:

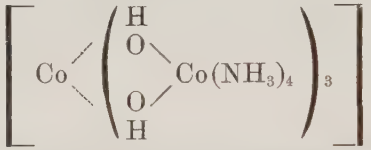


Bei dieser Formulierung ist die Koordinationszahl der Zentralatome nach wie vor sechs, was bei den einkernigen Ammoniak-Verbindungen des dreiwertigen Kobalts und Chroms ausnahmslos zutrifft und daher auch für die mehrkernigen gelten muß. Derartige Hydroxylgruppen, in denen der Sauerstoff eine Nebenvalenz äußert, und welche daher mit Säuren nicht unter Bildung von Aquoverbindungen reagieren, werden als ol-Gruppen bezeichnet. Bei der Benennung dieser Verbindungen schreibt man vor diejenigen Gruppen, die die Verkettung der beiden Kerne bewirken, ein griechisches μ. Der Name der obigen Verbindung ist daher Tetraën-μ-diol-dichromi-bromid. Daß diese Konstitution der Verbindung zukommt, geht endlich daraus hervor, daß sie beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in ein Molekül cis-dibromo-dien-chromibromid und in ein Molekül cis-diaquo-dien-chromi-bromid zerfällt:



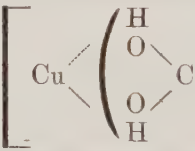
Verdünnte Säuren wirken nur insofern, als im Anion das Brom gegebenenfalls durch andere Säurereste ersetzt wird. Die Verkettung der einzelnen Kerne braucht aber nicht stets durch zwei ol-Gruppen zu geschehen; auch nur eine oder drei ol-Gruppen können die Brücke bilden.

Ausserdem können aber auch mehr als zwei Kerne vereinigt sein. Ich erwähne von derartigen Verbindungen das Dodekammin-μ-hexol-tetrakobaltichlorid

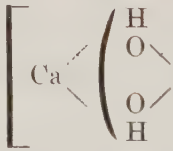


dessen Kation die von Werner als Molekülasymmetrie zweiter Ordnung bezeichnete Anordnung besitzt. Demgemäß hat sich das bei der Darstellung gebildete Racemat in Spiegelbildisomere spalten lassen.

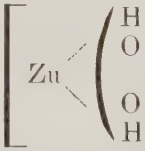
Diese Vorstellungen haben zur Konstitutionsaufklärung einer großen Klasse basischer Salze, zu deren strukturellen Formulierung früher jeglicher Gesichtspunkt fehlte, geführt. Es seien von solchen Salzen, zu denen auch bekannte Mineralien gehören, die folgenden angeführt:

$CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$ =  Cl_2;
Atakamit

μ-hexol-tetra-kuprichlorid

$CaCl_2 \cdot 3\,Ca(OH)_2 \cdot 12\,H_2O$ =  Cl_2;
(farblose Nadeln)

Dodekaquo-μ-hexol-tetracalciumchlorid

$ZuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ =  Cl_2;
(grüne hexagonale Täfelchen)

μ-hexol-tricupri-Zinkchlorid

$$\underset{\text{Alaunstein}}{Al\,SO_4(SO_4K)\cdot 2\,Al(OH)_3} = \left[Al\left(\begin{array}{c} H \\ O \\ \diagdown \\ O - Al \\ H \\ O \\ H \end{array} \right)_2 \right] \begin{array}{l} SO_4 \\ SO_4K. \end{array}$$

μ-hexol-trialuminium-kaliumsulfat.

Wie man sieht, ist die letztere Verbindung Alaun, dessen sechs Doppelwassermoleküle durch zwei Moleküle Aluminiumhydroxyd ersetzt sind. Auch gewisse Verbindungsklassen, wie die der Apatite und des Schweinfurter Grüns besitzen die Konstitution von mehrkernigen Verbindungen, nur sind es nicht ol-Gruppen, die die Brücke bilden, sondern Hydroxylgruppen, deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind:

$$\underset{\text{Apatit}}{Ca\,(Cl, F)_2 \cdot 3\,Ca_3\,(PO_4)_2} = \left[Ca \left\langle \left(\begin{array}{c} O \\ \| \\ O - P < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > Ca \\ > Ca \\ O - P < \begin{array}{c} O \\ O \end{array} > Ca \\ \| \\ O \end{array} \right)_3 \right. \right] (Cl, F)_2;$$

$$\underset{\text{Schweinfurter Grün}}{Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3\,Cu\,(AsO_2)_2} = \left[Cu \left\langle \left(\begin{array}{c} O - As = O \\ > Cu \\ O - As = O \end{array} \right)_3 \right. \right] (CH_3\,COO)_2.$$

Bei den Metallammoniak-Verbindungen können aber nicht nur ol-Gruppen, sondern auch die der Hydroxylgruppe nahestehende Aminogruppe, ferner die Peroxogruppe und endlich Reste von Sauerstoffsäuren die Rolle der Brückenbindung spielen, und zwar beteiligen sich hierbei häufig mehrere solcher Gruppen gleichzeitig. Eine derartige μ-Amino-ol-Verbindung ist das blutrote Oktammin μ-Amino-ol-dikobalti-nitrat

$$\left[(H_3\,N)_4\,Co \left\langle \begin{array}{c} H \\ O \\ \diagdown \\ N \\ H_2 \end{array} \right\rangle Co\,(NH_3)_4 \right] (NO_3)_4 + H_2\,O.$$

Den Beweis, daß dieser Verbindung, welche man aus dem sogenannten Vortmann'schen Sulfat[1] erhält, diese Konstitution zukommt, führte Werner folgendermaßen:

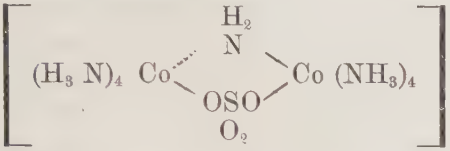
Den ersten Aufschluß über die in ihr enthaltenen Kerne bekommt man bei der Aufspaltung durch konzentrierte Salzsäure, wobei man je ein Molekül grünes Dichloro-tetrammin-kobaltichlorid (Praseochlorid) und rotes Chloro-pentammin-kobaltichlorid (Purpureosalz) bekommt. Von den sechs Hauptvalenzen der beiden Kobaltatome werden vier von den Chloratomen weggenommen, es bleiben also zwei übrig. Da andere Säurereste nicht vorhanden sind, müßten auf den ersten Blick diese beiden Valenzen durch zwei Aminogruppen und durch eine Iminogruppe befriedigt werden:

$$[(H_3N)_4\,Co\text{-}NH\text{-}Co\,(NH_3)_4]\;Cl_4.$$

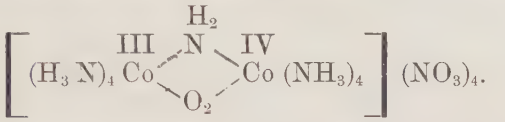
Letztere ließ sich jedoch in der Verbindung nicht nachweisen; denn fürs erste hätte die Iminogruppe basische Eigenschaften der Verbindung verleihen müssen, die sie aber nicht besitzt; sodann wirkt Essigsäureanhydrid nicht acetylierend und salpetrige Säure gibt keine Nitrosoverbindung. Auch würden die beiden Kobaltatome beim Vorhandensein der Iminogruppe die Koordinationszahl fünf zeigen, was im Gegensatz zu allen Erfahrungen bei Kobalt-Ammoniak-Verbindungen stände. Sämtliche Salze enthalten nun aber ein Molekül sehr fest sitzendes Wasser, daher ist die Annahme die einfachste, daß statt der Iminogruppe und dem Wassermolekül eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe im Kation sich befinden, und daß diese beiden die Brücke zwischen den beiden Kobaltatomen bilden, wie es die obige Formulierung zeigt. Die Aminogruppe in der Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, weil ihr Stickstoffatom dadurch koordinativ gesättigt ist, daß es eine Nebenvalenz gegen das Kobaltatom äußert; die Hydroxylgruppe hat dementsprechend den Charakter einer ol-Gruppe.

[1] Zur Darstellung von diesem wird eine ammoniakalische Lösung von Chromonitrat durch einen Luftstrom oxydiert und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung langsam neutralisiert. Nach einigen Tagen scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat in braunen bis braunschwarzen Kristallschuppen aus: das Vortmann'sche Sulfat. Dieses ist nicht einheitlich.

Durch konzentrierte Schwefelsäure bekommt man aus dieser Reihe eine μ-Amino-sulfato-Reihe:

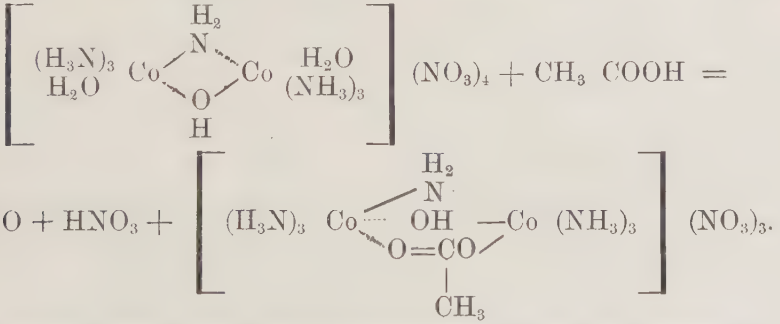


Aus dem oben genannten Vortmann'schen Sulfat läßt sich außerdem noch eine grüne Reihe darstellen, welche dadurch ausgezeichnet ist, daß sie neben der Aminobrücke eine Peroxobrücke enthält und außerdem ein vierwertiges Kobaltatom, z. B.



Oktammin-μ-amino-peroxo-kobalti-kobalte-nitrat.

Ganz besonders befähigt zur Bildung einer solchen Brücke zwischen zwei Kernen ist nun der Essigsäurerest. Man braucht z. B. nur die Salze der Diaquo-hexammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze mit verdünnter Essigsäure zu behandeln, um eine μ-Amino-ol-acetato-Brücke zu bekommen. Die Nebenvalenzbildung wird hier durch dasjenige Sauerstoffatom der Carboxylgruppe vermittelt, das doppelt an den Kohlenstoff gebunden ist:



Es sei noch ganz besonders bemerkt, daß bei allen mehrkernigen Verbindungen der Zusammenhalt der einzelnen Kerne niemals durch Hauptvalenzen von Metall zu Metall zustande kommt, was man längere Zeit für möglich gehalten hat (vgl. die

Formel Fe_2Cl_6 für Eisenchlorid), sondern stets durch brückenbildende Gruppen mit Hilfe von Haupt- und Nebenvalenzen.

Von der zuletzt angeführten Verbindung mit der Acetato-Brücke gelangt man zu einer großen Klasse ammoniakfreier mehrkerniger Kationen, bei denen die Brückenbindung durch Reste organischer Säuren vermittelt wird. Diesen kommt deshalb eine große Bedeutung zu, weil sie z. B. den gewöhnlichen Ferri- und Chromi-Salzen organischer Säuren zugrunde liegen. Die zum Teil auffallenden Farben jener Ferrisalze beruhen somit auf der Bildung dieser Kationen.

Ein derartiges Kation wurde zuerst bei den grünen basischen Chromiacetaten[1] beobachtet, welche man durch Erhitzen von Chromihydroxyd mit Essigsäure erhält, wie z. B.

$$Cr_3(CH_3COO)_7(OH)_2 \cdot 4H_2O.$$

Läßt man auf dieses Acetat anorganische Säuren oder auch Salze von solchen einwirken, so wird einer der sieben Essigsäurereste, nicht mehr, durch die anorganische Säure ersetzt. Die so entstehenden Salze kristallisieren ausgezeichnet; es seien die folgenden erwähnt:

$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2Cl + 8H_2O;$$
$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2J + 5H_2O;$$
$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2\,{}^1/_2(PtCl_6) + 5H_2O;$$
$$Cr_3(CH_3COO)_6(OH)CrO_4 + 7H_2O;$$
$$Cr_3(CH_3COO)_6Cl(CrO_4) + 2H_2O.$$

Alle diese Salze sind grün, wenn die anorganische Säure farblos ist. Für ihr Verhalten in wässeriger Lösung ist bemerkenswert, daß durch Ammoniak in der Kälte zunächst kein Chromhydroxyd gefällt wird, erst allmählich scheidet sich dieses aus, rascher beim Erhitzen. Hieraus geht hervor, daß das Chrom in diesen Verbindungen nicht so gebunden ist, wie in den gewöhnlichen Chromisalzen. Dies, im Zusammenhang mit dem obigen präparativen Befund, daß alle Salze sechs Essigsäurereste ent-

[1] Weinland mit Fiederer, Schuhmann u. Dinkelacker, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3236. 1908. Ber. 42, 2997. 1909. A. Werner, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3447. 1908.

halten, führt zum Schluß, daß hier ein eigentümlich gebautes Kation vorliegt, das aus drei Chromatomen und sechs Essigsäureresten besteht. Die Hydroxylgruppen müssen als Hydroxogruppen und nicht als ol-Gruppen angesehen werden, da sie mit Säuren reagieren, wenngleich Salze mit einem anorganischen Säurerest sich vorzugsweise bilden. Hiernach müssen die oben genannten Verbindungen folgendermaßen formuliert werden:

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] Cl + 8\,H_2O;\ J + 5\,H_2O;\ {}^1/_2\,PtCl_6 + 5\,H_2O;$$
$$CH_3COO + 4\,H_2O\ [1];$$

Hexaacetato-Dihydroxo-trichromi-chlorid etc.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO_6)\\Cr_3\quad(OH)\\H_2O\ [2]\end{matrix}\right] CrO_4 + H_2O;$$

Hexaacetato-hydroxo-aquo-trichromi-chromat.

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(H_2O)_2\end{matrix}\right] \begin{matrix}Cl\\CrO_4\end{matrix}$$

Hexaacetato-diaquo-trichromi-chloridsulfat.

Aber diesen Komplex bildet nicht nur die Essigsäure, sondern, da man ihn bis jetzt bei den andern Fettsäuren bis zur Nonylsäure und auch bei der Benzoësäure beobachtet hat, wohl sämtliche Monocarbonsäuren.

Das analoge Kation bildet nun in ausgezeichneter Weise das dreiwertige Eisen, und zwar enthalten es ganz allgemein die gewöhnlichen Ferrisalze sämtlicher nichtsubstituierter und zahlreicher substituierter (soweit bis jetzt untersucht) Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren. Man sieht hieraus, wie kompliziert Metallsalze zusammengesezt sein können, und außerdem ist besonders zu bemerken, daß es Ferrisalze im bisher üblichen Sinne überhaupt nickt gibt, stets enthalten sie, auch die mit organischen Säuren, einen Komplex.

---

[1] Das oben (S. 10) schon angeführte Chromacetat ist somit das Acetat dieses Kations.

[2] Wenn eine Hydroxoverbindung mit einer Säure reagiert, bildet sich ein Aquokation, s. o. S. 4.

Ich erwähne von derartigen Ferrisalzen die folgenden:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] {}^1/_2\,Pt(Sn)Cl_6 + 5\,H_2O\,[1];\ NO_3 + 4\,H_2O;$$
$$CH_3COO + H_2O;$$

Hexaacetato-triferri-salze [2].

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right](CH_3COO)_2.$$

Biacetat.

Wie man sieht, stellen die gewöhnlichen Ferriacetate Acetate jener Base vor, und so wären demnach die Ferrisalze dieser Säuren konstituiert.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] ClO_4 + 3\,H_2O;\ C_6H_5COO + 2\,{}^1/_2\,H_2O;$$

Hexabenzoato-triferrisalze [3].

$$Fe_3\left[\left(\begin{matrix}OH\\C_6H_4\\COO\end{matrix}\right)_6\right] C_6H_4(OH)COO;$$

Hexasalicylato-triferrisalze [4];

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_4(COO)_2)_3\\OH\end{matrix}\right]_2 \begin{matrix}C_6H_4(COO)_2\\(NO_3)_2\end{matrix} + 8\,H_2O.$$

Triphtalato-triferrisalze [5].

Die bisher angeführten Salze enthielten alle das Kation mit 6 einbasischen Säureresten auf drei Atome Eisen oder Chrom. Man hat nun aber auch Salze beobachtet, deren Kationen weniger als sechs Säurereste enthalten, aber immer drei Metallatome aufweisen, und zwar solche mit fünf Säureresten und solche mit drei. Z. B.

---

[1] isomorph mit dem oben zitierten analogen Chloroplatinat beim Chrom; beide bilden büschelig aggregierte vierseitige, gerade abgeschnittene Säulen.

[2] Weinland und E. Gussmann, Ber. D. Chem.Ges. 42, 3881. 1909. Z. Anorg. Chem. 66, 157. 1910. 67, 250. 1910.

[3] Weinland und A. Herz, Ber. D. Chem.Ges. 45, 2662. 1912.

[4] Weinland und A. Herz, Ann. Chem. 400, 226. 1913.

[5] Weinland und Fr. Paschen, Z. Anorg. Chem. 92, 81. 1915. In dieser Abhandlung wird gezeigt, daß die Ferrisalze verschiedenster organischer Säuren dieses Kation enthalten.

$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]CH_3COO + 12\,H_2O$ (violette Rhomboëder);

Pentaacetato-trihydroxo-trichromiacetat [1];

$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]C_6H_5COO + H_2O$;

Penta-benzoato-trihydroxo-triferri-benzoat [2];

$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_5\end{matrix}\right]CH_3COO + \left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_4\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 28\,H_2O$ [3];

(violette tetragonale Bipyramiden);

$\left[Fe_3\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\(OH)_3\\O\end{matrix}\right]C_6H_5COO$ [4] (braune Säulen).

Tribenzoato-trihydroxo-oxo-triferribenzoat.

Von weiteren Aenderungen dieses komplexen Kations führe ich an, daß man Eisen und Chrom in ein und denselben Komplex einführen kann. Man kennt Salze eines Dichromiferri- und eines Diferrichromi-hexaacetato-Kations; die Salze des ersteren sind rotviolett, die des letzteren braunrot. Des weiteren ließen sich in das Hexaacetato-trichromi-Kation Ammoniak sowie Pyridin einführen, und zwar ein und drei Moleküle. Hierbei ist bemerkenswert, daß keine Säurereste aus dem Kation austreten, wie es bei den einkernigen Verbindungen der Fall ist (s. o. S. 4):

$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\NH_3\end{matrix}\right]ClO_4 + 3\,H_2O$ [5] (grün); $\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(NH_3)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right]J$; (graugrün)

$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\(OH)_2\\pyr_3\end{matrix}\right]NO_3$. (blaßgrün.)

Diese Verbindungen bilden sich direkt bei der Einwirkung von Ammoniak oder Pyridin. Läßt man jedoch Pyridin auf die Ferriacetate einwirken, so bekommt man auch Salze eines mehr-

[1] Weinland und Büttner, Z. Anorg. Chem. 75, 304. 1912.
[2] Weinland und A. Herz, Ber. D. Chem. Ges. 45, 2662. 1912.
[3] Weinland und Büttner, l. c. 316.
[4] Weinland und A. Herz, l. c. 2669.
[5] Weinland und Büttner, Z. Anorg. Chem. 75, 293. 1912.

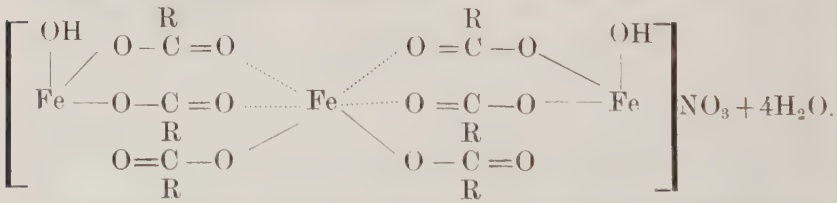
kernigen pyridinhaltigen Acetato-Kations, dieses enthält aber nicht drei Eisenatome, sondern vier, und wiederum bemerkenswerter Weise sechs Essigsäurereste:

$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ pyr_3\\ (OH)_2\end{matrix}\right] Cl_4$$ [1] (gelbgrüne Nadeln);

$$\left[\begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ Fe_4 \quad pyr_3\\ O\end{matrix}\right] Cl_4$$ (braune Oktaëder);

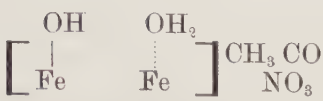
$$\left[Fe_4 \begin{matrix}(CH_3COO)_6\\ pyr_3\end{matrix}\right] \begin{matrix}(NO_3)_4\\ (CH_3COO)_2\end{matrix} + CH_3COOH + 4H_2O.$$
(grün)

Es ist nunmehr die Frage zu erörtern, wie die Bindung der einzelnen Kerne in diesen komplexen Kationen zustande kommt. Es war oben bei den mehrkernigen Metallammoniak-Verbindungen schon erwähnt worden, daß Essigsäurereste eine Brücke zwischen den Metallatomen zweier Kerne bilden können (S. 9). Solche Reste einbasischer Carbonsäuren sind es nun natürlich auch, die in den angeführten Eisen- und Chromsalzen die Kerne im Komplex mit einander verbinden. Hierbei kommt die Verkettung der Kerne durch Nebenvalenzbildung des Carbonyl-Sauerstoffatoms zustande. Indessen kann dies auf mehrfache Weise geschehen; man kann die Säurereste auf die drei Metallatome verschieden verteilen, und es läßt sich zur Zeit für die eine oder andere Anordnung keine Begründung geben. Werner hält die folgende symmetrische Formel für wahrscheinlich:



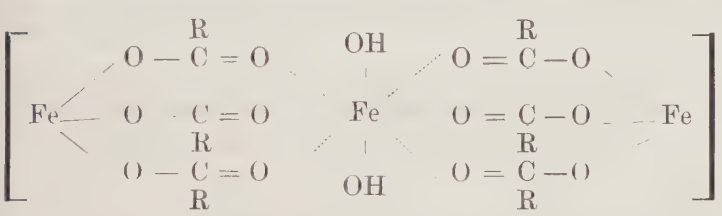
Hierbei sättigt das mittlere, koordinativ gesättigte Eisenatom seine dritte Hauptvalenz durch den Nitratrest im Anion ab. Die Hydroxylgruppe an den beiden äußeren Eisenatomen können sich mit Säuren verbinden unter Bildung von Aquosalzen:

[1] Weinland und Chr. Beck, Z. Anorg. Chem. 80. 402. 1913.



Da die beiden äußeren Eisenatome nur vier Komplexvalenzen äußern, sind sie koordinativ nicht gesättigt; sie können daher Moleküle aufnehmen, ohne daß Säurereste austreten. Bei analogen Chromsalzen kann so die Aufnahme von Ammoniak- oder Pyridin-Molekülen erklärt werden. Bei den säureärmeren Kationen mit fünf oder drei Säureresten kommt die Bindung außer den Säurerestbrücken vielleicht auch durch ol-Brücken zustande.

Im Gegensatz zu dieser symmetrischen Formel nach Werner kann auch eine solche in Betracht kommen, bei welcher ein Eisenatom durchaus die Rolle des Zentralatoms übernimmt, ähnlich wie das eine Kobaltatom in den Dodekammin-μ-hexol-kobaltisalzen (S. 6):



Wie beim Apatit oder Schweinfurter Grün (S. 7) sind bei dieser Formulierung ganze Moleküle eines Salzes durch Nebenvalenzen von Sauerstoffatomen der Säurereste an das Zentralatom gebunden. Die dritte Hauptvalenz sättigt das zentrale Eisenatom durch den Nitratrest im Anion. Die Eisenatome der Ferriacetat-Moleküle können, da sie noch drei Koordinationsstellen frei haben, Wassermoleküle (beim Chrom Ammoniak und Pyridin) aufnehmen, die aber nicht besonders fest gebunden zu sein brauchen. Da diese Formel in vollkommener Analogie mit den oben erwähnten basischen Salzen und solchen vom Typus des Apatits und Schweinfurter Grüns steht, da sie ferner mehr Nebenvalenzen zur Verfügung hat und infolgedessen die Anlagerung von mehr Wassermolekülen gestattet — die Salze sind oft sehr wasserhaltig — so verdient sie vielleicht gegenüber der zuerst erwähnten Wernerschen Anordnung den Vorzug

Der Nachweis, daß den Ferri- und Chromisalzen organischer Säuren ein solches mehrkerniges Kation zugrunde liegt, ließ es als möglich erscheinen, daß auch Ferrisalze anorganischer Säuren, deren Konstitution bisher nicht bekannt ist, ein solches Kation enthalten könnten. Man weiß vom Ferrinitrat, vom Eisenammoniakalaun, vom Ferriperchlorat, daß ihnen ein Hexaquo- bezw. Hexabisaquo-Kation zukommt; im Eisenchlorid ist ein Dichloro-tetraquo- oder ein Monochloro-pentaquo-Kation enthalten; mit Phosphorsäure bildet das Eisen Ferriphosphatosäuren. Dagegen ist die Konstitution einer Reihe von Ferrisalzen noch unbekannt, wie die des gewöhnlichen weißlichen Ferriphosphats, des Ferriphosphits, des Hypophosphits, des Sulfats mit neun Molekülen Wasser[1] und anderen. Es ist mir gelungen, die Konstitution der Ferrihypophosphite aufzuklären. Sie enthalten, wie die Ferrisalze der organischen Säuren, ein dreikerniges komplexes Kation mit sechs (5) Unterphosphorigsäure-Resten. Außerdem fand ich, daß die unterphosphorige Säure mit dreiwertigem Eisen auch ein komplexes Anion bildet, und daß es Ferrihypophosphite gibt, welche aus diesem Anion und dem obigen mehrkernigen Kation bestehen. Damit ist der erste Fall einer anorganischen Säure aufgefunden, welche mit Eisen ein solches mehrkerniges komplexes Kation bildet.

---

[1] F. Wirth, und B. Bakke, Z. Anorg. Chem. 87, 13. 1914.

Allgemeiner Teil.

A. Nachweis eines mehrkernigen Kations in den Ferrihypophosphiten.

Wie in der Einleitung ausgeführt, war bis jetzt nur bei den Ferrisalzen organischer Säuren ein mehrkerniges Kation, welches aus drei Eisenatomen und sechs (fünf, auch drei) Säureresten besteht, beobachtet worden. Ich habe nun gefunden, daß auch den Ferrihypophosphiten ein derartiges Kation zugrunde liegt, das aus drei Eisenatomen und sechs Unterphosphorigsäure-Resten besteht:

$$[Fe_3 (H_2 PO_2)_6]^{\equiv}$$

Bis jetzt war nur ein Ferrihypophosphit bekannt, das von H. Rose durch Einwirkung von verdünnter unterphosphoriger Säure auf frisch gefälltes Ferrihydroxyd dargestellt worden war. Es bildet ein sandiges, weißliches Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche und ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet (s. im Folgenden!) Rein stöchiometrisch kommt ihm die Zusammensetzung eines normalen Salzes zu:

$$Fe (H_2 PO_2)_3.$$

Es ist an sich schon eine interessante Tatsache, daß das dreiwertige Eisen mit dieser stark reduzierenden Säure eine so beständige Verbindung bildet.

Nach der angeführten Methode von Rose Ferrihypophosphit in größerer Menge darzustellen, beansprucht jedoch manchmal ziemlich lange Zeit, auch sind die Ausgangsprodukte selbst in der hiezu erforderlichen Reinheit und Konzentration nicht so leicht zugänglich. Ich ging daher für meine Untersuchung von einem

Ferrihypophosphit aus, das man durch Versetzen von Natriumhypophosphitlösung mit Ferrichlorid als pulverförmigen weißlichen Niederschlag bekommt, und das im wesentlichen ein basisches Salz der Zusammensetzung

$$Fe_3(H_2PO_2)_8(OH)$$

vorstellt.

Aus diesem Ferrihypophosphit erhielt ich durch Einwirkung anorganischer Säuren eine Reihe von z. T. ausgezeichnet kristallisierten Verbindungen, welche gleichzeitig dreiwertiges Eisen, unterphosphorige Säure und die betreffende anorganische Säure enthalten. Sie entstehen teils durch Umwandlung des Ferrihypophosphits in der einwirkenden Säure, teils kristallisieren sie aus der Lösung des Ferrihypophosphits aus der wässerigen Säure aus, endlich erhält man sie aus der Lösung in konzentrierten Säuren durch Zusatz von Wasser oder Alkohol (genaueres s. exper. Teil).

Es sind die folgenden:

1. $Fe_3(H_2PO_2)_7SO_4 \cdot 4H_2O$
2. $Fe_3(H_2PO_2)_8\frac{SO_4}{2} \cdot 4H_2O$ } kristallisiert, blaßrot.
3. $Fe_3(H_2PO_2)_6(SO_4H)_3 \cdot xH_2O$
4. $Fe_6(H_2PO_2)_{14}SO_4(SO_4H)_2 \cdot 24H_2O$
5. $Fe_6(H_2PO_2)_{13}\frac{SO_4}{2}(SO_4H)_4 \cdot 30H_2O$ } pulverförmig [1], weiß.
6. $Fe_3(H_2PO_2)_7(ClO_4)_2 \cdot \frac{1}{2}H_3PO_2 \cdot 18H_2O$ mikrokristallinisch [1], blaßrot.
7. $Fe_6(H_2PO_2)_{15}(SbCl_6)_3$ [2] $\cdot 18H_2O$ sehr blaßgelb, mikrokristallinisch.
8. $Fe_5(H_2PO_2)_9Cl_6 \cdot 12H_2O$ kleine, gelbe Oktaëder.
9. $Fe_4(H_2PO_2)_8Cl_4 \cdot 2H_3PO_2 \cdot 10H_2O$ plattige, blaßgelbe Kristalle.
10. $Fe_4(H_2PO_2)_8Br_4 \cdot 12H_2O$ kristallinisch, dunkel-rotbraun.

Derartige Verbindungen erhielt ich fernerhin bei bestimmten Mengen- und Konzentrations-Verhältnissen aus Natriumhypophosphit und Eisensalz (s. exper. Teil):

[1] S. hierüber weiter unten S. 27.

[2] Rest der Hexachlorantimonsäure, $SbCl_6H \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$. R. Weinland und Hans Schmid, Z. Anorg. Chem. 74, 37. 1905.

11. $Fe_3(H_2PO_2)_{13}(SO_4)_2(OH)\cdot 24\,H_2O$
12. $Fe_6(H_2PO_2)_{13}Cl_2(OH)_3\cdot 15\,H_2O$ } weißliche Pulver.
13. $Fe_3(H_2PO_2)_{15}(NO_3)_2(OH)\cdot 24\,H_2O$
14. $Fe_5(H_2PO_2)_8Cl_7\cdot 6\,H_2O$ dunkelgelbes Pulver.

An den Formeln sieht man fürs erste, daß die meisten der Verbindungen 3 Eisenatome enthalten, oder ein Multiplum von 3. Nur vier enthalten 4 oder 5 Eisenatome, aber diese sind durchweg gelb oder, wie das Bromid, braun gefärbt, woraus hervorgeht, daß das Halogen an Eisen gebunden sein muß. Hiebei ist die naheliegendste Annahme die, daß es sich um Eisenchloro- bezw. Eisenbromo-Anionen handelt. Zieht man die zu diesen gehörigen Eisenatome ab, so bleiben auch in diesen Fällen 3 Eisenatome übrig (s. näheres weiter unten, S. 20).

Schon dieser Umstand, und die weitere Tatsache, daß alle anderen, weiter unten zu beschreibenden Ferrihypophosphite mit oder ohne anorganischen Säurerest 3 Eisenatome oder ein Multiplum davon im Molekül enthalten, legt die Vermutung nahe, daß allen diesen Verbindungen, wie den in der Einleitung angeführten Ferrisalzen organischer Säuren, ein komplexes Kation zugrunde liegt, welches wie jene 3 Eisenatome enthält Für einen solchen Komplex spricht besonders auch die große Beständigkeit der Verbindungen (s. hierüber weiter unten, S. 29), die schon am Ferrihypophosphit (S. 17) auffiel, wie ihre Existenz überhaupt. Die Zahl der zum Komplex gehörenden Hypophosphitreste ergibt sich aus der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen, die die geringste Zahl dieser Reste enthalten. Es sind dies die Sulfate Nr. 3, 5 und 11 und das Chlorid Nr. 12. Diese enthalten 6 Hypophosphitreste auf 3 Eisenatome, bezw. 13 solche auf 6 Eisenatome. Alle andern Salze enthalten mehr dieser Reste, keines weniger. Hieraus ergibt sich, daß das komplexe Kation wie dasjenige der organischen Säuren, 6 Hypophosphitreste enthält, oder, mit andern Worten, daß den Salzen die dreisäurige Triferri-hexahypophosphito-Base zugrunde liegt:

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6](OH)_3.$$

Hiernach ergeben sich für die angeführten Verbindungen die folgenden Konstitutionsformeln:

1. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\H_2PO_2\end{matrix} + 4H_2O;$

2. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}{}^1/_2SO_4\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 4H_2O;$

3. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right](SO_4H)_3 + xH_2O;$

4. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4H\\H_2PO_2\\\backslash SO_4/\end{matrix}\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4H\\H_2PO_2\end{matrix} + 24H_2O;$

5. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}{}^1/_2SO_4\\(SO_4H)_2\end{matrix} + \left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(SO_4H)_2\\H_2PO_2\end{matrix} + 30H_2O;$

Sulfat-Hypophosphite.

6. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(ClO_4)_2\\H_2PO_2\end{matrix} + {}^1/_2H_3PO_2 + 18H_2O$ Diperchlorat-Hypophosphit;

7. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(SbCl_6)_2\\H_2PO_2\end{matrix} + \left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(SbCl_6)\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 18H_2O$

Hexachloroantimoniat-Hypophosphit.

Die gelb gefärbten, chlorhaltigen Salze Nr. 8, 9 und 14 und das tiefbraune bromhaltige Nr. 10 enthalten, wie aus ihrer Farbe zu schließen ist, Eisenchloro-, bezw. Eisenbromo-Anionen, und zwar Nr. 9 und 10 ein Tetrachloro-(bromo)-ferri-Anion:

9. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}[FeCl_4]\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 2H_3PO_2 + 10H_2O,$

Tetrachloro-ferriat-dihypophosphit;

10. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}[FeBr_4]\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 12H_2O,$ Tetrabromo-ferriat-dihypophosphit.

Bei Nr. 8 und Nr. 14 muß man gemischte Chloro-hypophosphito-ferri-Anionen annehmen, wobei es für die Verteilung der Säurereste auf die einzelnen Anionen mehrere Möglichkeiten gibt. Ich bevorzuge die folgende, weil auch bei andern Salzen jeweils ein Hypophosphitrest im Anion sich befindet:

8. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6 \right] \left[Fe \begin{matrix} Cl_3 \\ (H_2PO_2) \\ H_2PO_2 \end{matrix} \right]_2 + 12\,H_2O$, Trichloro-hypophosphito-ferriat-hypophosphit.

14. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6 \right] \left[Fe \begin{matrix} [FeCl_4] \\ Cl_3 \\ H_2 \\ PO_2 \\ H_2PO_2 \end{matrix} \right] + 6\,H_2O$, Tetrachloro-ferriat-trichloro-hypophosphito-ferriat-hypophosphit.

Derartige Chloro-acido-Anionen bildet das Eisen auch sonst. Z. B. wurden früher Chloroacetato- und Chlorohydroxo-Anionen beobachtet:

$\left[\overset{III}{Fe} \begin{matrix} Cl_2 \\ (CH_3COO)_2 \end{matrix} \right]^1$; $\left[Fe \begin{matrix} Cl \\ (CH_3COO)_3 \end{matrix} \right]^1$; $\left[Fe \begin{matrix} Cl_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right]^2$.

Das Salz Nr. 8 ist ausgezeichnet durch seine Kristallisationskraft, seine Kristallform (Oktaëder!) und sein großes Bildungsbestreben. Es gehört zu den charakteristischsten und schönsten der ganzen Reihe. Da man es aus allen andern Hypophosphiten durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure erhält (s. exper. Teil), kann es zum Nachweis der Hexahypophosphito-triferri-base überhaupt dienen.

Die noch übrigen drei Salze Nr. 11, 12 und 13 sind basisch, sie enthalten daher Hydroxylgruppen. Diese können, da sich die Verbindungen aus schwach saurer Lösung ausscheiden, nicht Hydroxylionen im Anion sein. Vielmehr gehören sie zum Komplex, und zwar sind es Hydroxogruppen im Werner'schen Sinne, da sie mit Säuren (unter Bildung von Aquoverbindungen) zu reagieren vermögen, im Gegensatz zu den gleichfalls zum Komplex gehörenden ol-Gruppen, welche hiezu nicht imstande sind (s. Einleitung S. 4). Die Verbindungen sind hiernach:

11. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6 \right] \begin{matrix} (SO_4)_2 \\ H_2PO_2 \end{matrix} \left[Fe_3 \begin{matrix} (H_2PO_2)_6 \\ (OH) \end{matrix} \right] + 24\,H_2O$;

12. $\left[Fe_3 \begin{matrix} (H_2PO_2)_6 \\ (OH) \end{matrix} \right] \begin{matrix} Cl_2 \\ H_2PO_2 \end{matrix} \left[Fe_3 \begin{matrix} (H_2PO_2)_6 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right] + 15\,H_2O$;

13. $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6 \right] \begin{matrix} (H_2PO_2)_3 \\ (NO_3)_2 \end{matrix} \left[Fe_3 \begin{matrix} (H_2PO_2)_6 \\ (OH) \end{matrix} \right] + 24\,H_2O$.

[1] R. Weinland und Chr. Beck, Z. Anorg. Chem. 80, 421. 1913.
[2] R. Weinland und A. Herz, Ann. Chem. 400, 234. 1913.

Wie ersichtlich, bildet dieses Hexahypophosphito-triferri-Kation mit Vorliebe neutrale und saure Salze, im Gegensatz zu den analogen Kationen der organischen Monocarbonsäuren, welche in erster Linie primäre Salze geben. In den meisten Fällen scheint ferner noch ein Hypophosphitrest im Anion festgehalten zu werden.

Im folgenden teile ich zuerst noch eine andere Darstellungsmethode für derartige Salze der Triferri-hexahypophosphito-base mit. Hierauf wende ich mich den Ferrihypophosphiten selbst zu, von denen ich außer dem von Rose dargestellten (S. 17) noch mehrere andere erhalten konnte. Endlich beschreibe ich die Eigenschaften aller dieser Verbindungen mit dem Hexahypophosphito-triferri-kation.

Ebenso wie man durch Einwirkung von anorganischen Säuren auf Ferrihypophosphite Salze der Hypophosphitobase bekommt, erhält man diese auch bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze. Indessen gelangt man auf diesem Wege nicht zu ganz einheitlichen Stoffen: selbst beim Arbeiten mit fast genau denselben Mengen Ferrisalz und unterphosphoriger Säure erhält man Salze zwar ähnlicher, aber nicht gleicher Zusammensetzung. Die analytischen Werte jedoch liegen so, daß das Verhältnis Eisen : unterphosphoriger Säure : anorganischem Säurerest ganzzahlig wird, wenn Eisen gleich 3 oder einem Multiplum von 3 gesetzt wird. Darüber, daß diese Verbindungen auch das Triferri-hexahypophosphito-Kation enthalten, kann hiernach sowie nach ihren Eigenschaften kein Zweifel sein. Die Möglichkeit, solche Verbindungen aus Ferrisalzen starker anorganischer Säuren durch die verhältnismäßig schwache unterphosphorige Säure überhaupt abzuscheiden, beweist, daß die Neigung des dreiwertigen Eisens, mit unterphosphoriger Säure dieses komplexe Kation zu bilden, eine sehr große ist.

Man erhält z. B. aus Ferriperchlorat und unterphosphoriger Säure bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen (s. exper. Teil) Körper, die man als Gemenge folgender Perchlorate der Hexahypophosphito-triferri-base ansehen kann:

$$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]\begin{matrix}(ClO_4)_2\\H_2PO_2\end{matrix} + x\,H_2O$$

und $$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(ClO_4)_3\\2(H_2PO_2)_3\end{matrix} + 2\,H_3PO_2 + x\,H_2O$$

15. (erste Reihe);

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}ClO_4\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + x\,H_2O$$

und $$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] H_2PO_2 + x\,H_2O$$ [1]

(zweite Reihe).

Aus Ferrisulfat und unterphosphoriger Säure erhält man in ähnlicher Weise Sulfathypophosphite der Base, die ein Gemenge folgender Salze vorstellen:

16. $$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right] SO_4 + x\,H_2O$$

und $$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]_2\begin{matrix}SO_4\\(H_2\,PO_2)_4\end{matrix} + H_3PO_2 + x\,H_2O.$$

Ferrichlorid und unterphosphorige Säure ergeben ebenso Salze, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den Extremen liegen:

17. $$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]\begin{matrix}H_2PO_2\\Cl_2\end{matrix} + x\,H_2O$$

und $$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right](H_2\,PO_2)_2 + x\,H_2O.$$ [2]

Noch andere Verbindungsreihen dieser Art könnte man, auch mit anderen Ferrisalzen, je unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen, erhalten. Alle auf diese Weise dargestellten Salze der Base gleichen den oben beschriebenen ganz im Aussehen und Verhalten.

Was sodann die Ferrihypophosphite selbst betrifft, so gibt, wie schon oben S. 17 erwähnt, H. Rose an, daß man durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrihydroxyd ein weißes Salz bekommt. Diese Darstellung von Ferrihypophosphit erschien jedoch, wie oben schon ausgeführt, ungeeignet und ich habe daher versucht, Ferrihypophosphit auf andere Weise darzustellen. Ich

[1] Basisches Ferrihypophosphit, $Fe : H_2PO_2 = 3 : 7$, s. näheres u. S. 29.

[2] Basisches Ferrihypophosphit, $Fe : H_2PO_2 = 3 : 8$, s. u. S. 29 ff.

fand, daß dies sehr leicht durch Umsetzung von Ferrichlorid mit Natriumhypophosphit in wässeriger Lösung möglich ist. Hierbei erhält man, je nach den Arbeitsbedingungen — verschiedene Konzentration, heiß oder kalt, Zusatz der Ferrichloridlösung zum Natriumhypophosphit oder umgekehrt (s. exper. Teil) — drei verschiedene Ferrihypophosphite:

18. $Fe_3(H_2PO_2)_8(OH) + xH_2O$ [1];
mit dem Verhältnis $Fe : H_2PO_2 = 3 : 8$;
19. $Fe_6(H_2PO_2)_{15}(OH)_3 + xH_2O$; $Fe : H_2PO_2 = 6 : 15$;
20. $Fe(H_2PO_2)_3$; $Fe : H_2PO_2 = 1 : 3$ $(= 3 : 9)$.

Von diesen ist das erste mit dem Verhältnis Eisen : unterphosphoriger Säure = 3 : 8 dasjenige, das man für gewöhnlich erhält, daher diente es, wie schon angegeben, meistens als Ausgangsmaterial für die weitere Untersuchung. Aus ihm, sowie aus allen bisher angeführten Verbindungen, auch denen mit anderen Säuren im Anion, erhält man durch Behandlung mit heißem Wasser infolge von Hydrolyse das neue Ferrihypophosphit

21. $Fe_3(H_2PO_2)_7(HO)_2 + xH_2O$; mit dem Verhältnis
$Fe : H_2PO_2 = 3 : 7$.

Hierbei wird ein Teil des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem reduziert und Phosphorsäure gebildet. Das erhaltene Ferrihypophosphit ist aber frei von Phosphorsäure (die Molybdänsäure-Reaktion ist negativ), auch enthält es kein zweiwertiges Eisen. Phosphorsäure und zweiwertiges Eisen befinden sich vielmehr ausschließlich in der überstehenden sauren Flüssigkeit.

Dagegen entsteht durch längere Einwirkung von kaltem Wasser auf alle genannten Salze ein Ferrihypophosphit mit dem Verhältnis $Fe : H_2PO_2 = 1 : 2 =$

22. $Fe(H_2PO_2)_2(OH) + xH_2O$;

es ist bemerkenswerterweise noch basischer als das vorhergehende. Bei der Darstellung löst sich ein Teil des Ferrihypophosphits in dem Wasser und aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz 3 : 7 besonders schön kristallinisch aus.

[1] Ueber den Wassergehalt dieser Salze s. u. im exper. Teil und S. 28.

Dasselbe basische Hypophosphit bekommt man nun eigentümlicherweise auch beim Behandeln des Ferrihypophosphits mit unterphosphoriger Säure. Eigentlich hätte man erwarten müssen, daß die basischen Hypophosphite hierbei in weniger basische oder in neutrales Hypophosphit übergehen. Man muß also annehmen, daß in der benützten 25—50%igen unterphosphorigen Säure immer noch Hydrolyse stattfindet. In der Tat fand ich auch, daß bei längerer Digestion mit unterphosphoriger Säure, wobei diese konzentrierter wird, weniger basisches oder neutrales Ferrihypophosphit sich bildet.

Auch Löslichkeitsverschiedenheiten können diese merkwürdigen Tatsachen erklären: das Salz 1 : 2 scheint nämlich schwerer löslich als irgend ein anderes weniger basisches Ferrihypophosphit zu sein und so eine gewisse Sonderstellung einzunehmen (vergl. auch unt. S. 27). Die in der Flüssigkeit noch gelösten, weniger basischen Salze erscheinen daher erst später durch Verdunsten derselben, wie auch das Salz 3 : 7 bei der vorher erwähnten Darstellung.

Diese Ferrihypophosphite bilden weißliche, sehr feine Pulver, mit einem mehr oder weniger deutlichen Stich ins Rötliche. Sie gleichen hierin und auch sonst vollständig zahlreichen oben angeführten Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure und anderen Säuren[1], in denen sich das Hexahypophosphito-Kation befindet. Aus diesem Grunde, und besonders auch deshalb, weil mehrere Ferrihypophosphite wieder die Dreizahl für die Eisenatome aufweisen, ist auch bei diesen Salzen die Hexahypophosphito-triferri-base anzunehmen. Das Salz 3 : 7 ist hiernach das Monohypophosphit der Base:

$$21.\ \left[Fe_3\ \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] H_2PO_2;$$

das Salz 3 : 8 das Dihypophosphit derselben

$$18.\ \left[Fe_3\ \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right] (H_2PO_2)_2;$$

das Salz 6 : 15 stellt eine Doppelverbindung der beiden vorhergehenden dar:

[1] In der Farbe natürlich nicht denjenigen mit Eisenchloro-(bromo-)säure im Anion.

19. $\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right](H_2PO_2)_2 + \left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] H_2PO_2,$

wie solche auf diesem Gebiete nicht selten beobachtet wurden. Ich erwähne die analoge Hexabenzoato-triferri-kation-Verbindung:

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)\end{matrix}\right](C_6H_5COO)_2 + \left[Fe_3 \begin{matrix}(C_6H_5COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] C_6H_5COO^1.$$

Das oben (S. 24) angeführte Hypophosphit 1 : 3 kann hiernach nicht ein einfaches normales Ferrihypophosphit sein, sondern auch dieses muß die Base mit den drei Eisenatomen enthalten. Es ist somit das Trihypophosphit derselben:

20. $[Fe_3(H_2PO_2)_6](H_2PO_2)_3.$

Es bleibt noch die Konstitution des basischen Salzes 1 : 2 zu erörtern. Schon seine Bildungsweise aus den Ferrihypophosphiten, die das komplexe Kation enthalten, macht es wahrscheinlich, daß auch dieses Salz von einem solchen sich ableitet, dazu kommen die durchaus gleichen Eigenschaften. Man ist also berechtigt, auch in ihm einen solchen Komplex, der 3 Eisenatome enthält, anzunehmen. Die Bruttoformel der Verbindung ist hiernach

$$Fe_3(H_2PO_2)_6(OH)_3.$$

Man könnte sie als die freie Hexahypophosphito-triferri-base selbst ansehen. Dagegen spricht jedoch, daß man diese Verbindung aus saurer Lösung bekommt. Sodann sind bei den Monocarbonsäuren wiederholt Verbindungen der analogen Zusammensetzung erhalten worden (s. Einleitung S. 13), z. B. ein Ferribenzoat

$$Fe_3(C_6H_5COO)_6(OH)_3 \cdot 1\,H_2O\,^1.$$

Bei diesen ist es aber überaus wahrscheinlich, daß sie ein Kation enthalten, welches aus 3 Atomen Eisen und 5 Säureresten besteht. Dies wird auch für das obige Hypophosphit zutreffen, und ich sehe es als ein Monohypophosphit einer Pentahypophosphito-triferri-base an:

22. $\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] H_2PO_2.$

[1] R. Weinland und A. Herz, Ber. D. Chem. Ges. 45, 2667. 1912.

Für diese neue Base spricht auch die oben angedeutete Sonderstellung dieses Salzes gegenüber den andern Ferrihypophosphiten, die seine eigenartige Bildungsweise erklärt (S. 25).

Ich bemerke, daß bei organischen Säuren komplexe Kationen mit noch weniger Säureresten beobachtet wurden, z. B.

$$\left[\begin{matrix}(C_6H_5COO)_3\\ Fe_3\ O\\ (OH)_3\end{matrix}\right] C_6H_5COO\ ^1.$$

Aus alle dem ergibt sich, daß alle Ferrihypophosphite, wie die Ferrisalze organischer Säuren, nicht einfache Salze im Sinne der bisherigen Formulierung vorstellen, sondern wesentlich komplizierter konstituiert sind, insofern sie komplexe mehrkernige Kationen enthalten. Ueber den Bau derartiger Kationen wurden in der Einleitung (S. 14 f.) einige Vorstellungen entwickelt.

Ich gehe nunmehr zur Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindungen über.

Was zuerst an einer Anzahl der Verbindungen auffällt, ist, daß die sauren, wie das Perchlorat (S. 20, Nr. 6) und die Sulfate (S. 20, Nr. 3—5), aus der Mutterlauge herausgenommen und auf Ton getrocknet oft sehr rasch von dem ursprünglich pulverigen, mehr oder weniger kristallinischen Zustand in eine zusammenhängende, zähe, sogar etwas klebrige Masse übergehen. Dieser Vorgang findet an der Luft sowohl, wie über Clorcalcium oder Schwefelsäure, statt. Hiebei tritt die zuerst nur blaßrötliche Färbung der Verbindungen deutlicher hervor, da die Masse allmählich glasig-durchscheinend wird. Bei längerem Liegen über Chlorcalcium erhärtet sie und zeigt einen muscheligen Bruch. Manchmal findet diese Veränderung schon bei längerem Liegen der Körper unter der Mutterlauge statt.

Da besonders die sauren und übersauren Salze diese Umwandlung erleiden, möchte ich sie auf Hydrolyse zurückführen. Infolgedessen wird unterphosphorige Säure abgespalten, die selbst eine zähe klebrige Substanz ist und so diese Veränderung hervorrufen

[1] R. Weinland und A. Herz, Ber. D. Chem. Ges. 45, 2669. 1912. s. auch Weinland und E. Büttner, Z. Anorg. Chem. 75, 316., 1912.

kann. Das die Hydrolyse bewirkende Wasser entstammt den Körpern selbst, welche sehr wasserreich sind (s. unten).

Derartige saure und übersaure Salze solcher komplexen Kationen erleiden auch sonst leicht Hydrolyse, wie z. B. die sauren Acetate der Penta- und tri-acetato-trichromi-base

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_5\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_2 + 2\,CH_3COOH + 3\,H_2O;$$

$$\left[Cr_3 \begin{matrix}(CH_3COO)_3\\(OH)_2\end{matrix}\right](CH_3COO)_4 + 2\,CH_3COOH^1.$$

Alle (stöchiometrisch) neutralen und basischen Salze erleiden diese Umwandlung nicht, die reinen Hypophosphite eingeschlossen. Eine Ausnahme hiervon macht zuweilen das als Ausgangsmaterial benutzte basische Hypophosphit 3 : 8. Bei diesem kommt der Uebergang in die amorphe Masse vor, wenn es nicht sorgfältig von der Mutterlauge, die unterphosphorige Säure enthält, befreit wurde.

Beim Kochen in der Fällungsflüssigkeit erleiden übrigens alle Hypophosphite eine merkwürdige Veränderung in ihrer Beschaffenheit, indem sie sich infolge der Hitze zu einer zähen Masse zusammenballen, die sich, wenn sie weich genug wird, in lange Fäden ausziehen läßt. Diese Eigenschaft mag bei manchen Körpern, die gerade in der Hitze erhalten wurden und selbst nicht sauer sind, Ursache ihres besonderen Verhaltens sein (z. B. die Salze Nr. 15, 16, 17, s. auch exper. Teil).

Die meisten Verbindungen enthalten Wasser, und zwar einige ziemlich viel. So das Perchlorathypophosphit (Nr. 6) 18, das gelbe oktaëdrische Chloroferriat (Nr. 8) 12 Moleküle. Wasserfrei ist dagegen das (in der Hitze oder nach Rose) dargestellte normale Hypophosphit Nr. 20. Die hohen Wassergehalte sind insofern auffallend, als man bei in Wasser schwer löslichen Stoffen, wie diese es sind, einen solchen Wassergehalt sonst nicht antrifft. Dieses Wasser ist allerdings sehr locker gebunden, manche Salze verwittern schon rasch an der Luft, so daß es oft nicht möglich war, den ursprünglichen Wassergehalt genau festzustellen. Dies war besonders bei den reinen basischen Hypophosphiten S. 24 der Fall. Ueber

[1] R. Weinland und E. Büttner, Z. Anorg. Chem. 75, 354. 367. 1912.

Chlorcalcium verlieren sie alle das gesamte Wasser, woraus hervorgeht, daß das Wasser keinen wesentlichen Anteil an der Konstitution der Verbindungen hat. Sehr wasserhaltig sind übrigens auch andere Salze analoger Kationen mit organischen Säuren. So enthält das Chlorid der Hexaacetatotrichromibase 8 Moleküle Wasser, das Hexachloroantimoniat 10 Moleküle[1] (vgl. S. 15 in der Einleitung die Erörterungen über die koordinative Sättigung der Eisenatome im Kern).

An der Luft sind sämtliche Körper unbegrenzt beständig. Wie alle Hypophosphite, so sind auch die in Rede stehenden sämtlich brennbar. Sie entzünden sich beim Erhitzen oder beim Berühren mit einem heißen Magnesiastäbchen.

Das Perchlorat ist explosiv. Solange es wasserhaltig ist, explodiert es erst durch Berührung mit einer Flamme. Man kann sogar ein Stückchen der in die zusammenhängende Masse verwandelten Verbindung (s. o. S. 27) ohne Gefahr zwischen den Fingern an eine Flamme halten: es finden dann nur an der erhitzten Stelle kleine Explosionen statt, die sich aber nicht durch das ganze Stückchen fortpflanzen. Ist das Salz aber über Chlorcalcium scharf getrocknet, so kann es schon bei Berührung mit dem Finger unter lautem Knall explodieren. Der Explosionsdruck ist jedoch nicht groß, denn ein Uhrglas, auf dem die Explosion stattfindet, wird nicht immer zertrümmert. Ich erkläre die schlechte Fortpflanzung der Explosion bei dem wasserhaltigen Salze damit, daß die Wassermoleküle eine Pufferwirkung ausüben.

Im Wasser sind die Verbindungen, wie schon erwähnt, sämtlich schwer löslich. Nur die ganz frisch dargestellten Ferrihypophosphite sind merklich löslich (s. exper. Teil); getrocknet sind sie es nicht mehr. Viele der Salze erleiden durch Wasser weitgehende Hydrolyse, so daß sie in basische Hypophosphite übergehen (S. 24). Weiter geht aber die Hydrolyse nicht, man bekommt in keinem Fall, wie bei andern Ferrisalzen, Ferrihydroxyd; so beständig sind diese komplexen Kationen. Die Beständigkeit der Base zeigt sich auch darin, daß die reinen Hypophosphite durch

[1] Ber. D. Chem. Ges. 42, 3012, 3016. 1909 (siehe die in der Einleitung S. 10 erwähnten Verbindungen).

Mineralsäuren, die ziemlich konzentriert sein können (Ueberchlorsäure 20%ig, Salzsäure 38%ig, Schwefelsäure sogar über 50%ig usw.), in Salze der Hypophosphito-base mit jenen Säuren verwandelt werden. Hieraus und aus dem Umstande, daß das dreiwertige Eisen in den Lösungen der Salze in den Mineralsäuren durch die unterphosphorige Säure erst bei längerem Erhitzen reduziert wird, muß man schließen, daß in diesen Lösungen die komplexen Kationen noch vorhanden sind. Hierin ist dieser Komplex der unterphosphorigen Säure denjenigen der organischen Säuren weit überlegen. Diese würden unter diesen Umständen völlig zersetzt. Die Beständigkeit des Komplexes ergibt sich auch aus seiner Bildung bei der Einwirkung der unterphosphorigen Säure auf Ferrisalze starker anorganischer Säuren (s. o. S. 22). So beständig der Komplex als Base gegen Säuren ist, so empfindlich ist er gegen Basen. Alkalihydroxyde, Alkalikarbonate oder Ammoniak zersetzen ihn sogleich völlig unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Ebenso wird er von Schwefelammon zersetzt.

Damit ist dieses interessante komplexe Kation bei einer anorganischen Säure zum ersten Male beobachtet worden. Diese enthält, was vielleicht von Wichtigkeit ist, wie die Carbonsäuren zwei Sauerstoffatome und ist wie sie einbasisch:

$$R-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}; \qquad H-P\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}.$$

B. Ueber ein komplexes Anion des dreiwertigen Eisens mit unterphosphoriger Säure.

Das in Wasser schwer lösliche Ferrihypophosphit (s. S. 17 und S. 25, Nr. 18) löst sich in einer konzentrierten Lösung von Alkalihypophosphiten beim Erwärmen verhältnismäßig leicht mit blaßroter bis violetter Farbe. Stellt man diese Lösung über Schwefelsäure, so scheiden sich nach einigen Tagen ausgezeichnet kristallisierte Doppelverbindungen von Ferrihypophosphit mit Alkalihypophosphit in blaßrot-violetten Kristallen aus. Die Zusammensetzung der Kalium- und Natriumverbindung entspricht folgenden Formeln:

$$Fe(H_2PO_2)_3 \cdot 2\,KH_2PO_2 \cdot H_2O;$$
$$Fe(H_2PO_2)_3 \cdot 2\,NaH_2PO_2 \cdot H_2O.$$

Von beiden Salzen ist besonders das des Kaliums gut kristallisiert; es bildet mehrere mm große sechsseitige Täfelchen und Säulchen. Wie aus den Formeln ersichtlich ist, enthält jedes Salz ein Molekül Wasser. Dieses sitzt sehr fest, denn es verflüchtigt sich selbst im Vacuum über Schwefelsäure nicht.

Was die Konstitution solcher Doppelverbindungen betrifft, so können die wasserreicheren ein Hexaquokation enthalten, wie z. B. Eisenammoniakalaun:

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24\,H_2O_2 = 2\left[Fe(H_4O_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\SO_4NH_4\end{matrix}.$$

Dagegen müssen die wasserärmeren ein komplexes Anion enthalten, wie z. B. das Ferrisulfat-Ammoniumsulfat [1], welches in blaßgelben Blättchen kristallisiert:

$$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2(SO_4 = 2\,[Fe(SO_4)_2]NH_4$$

Diese Konstitution muß sonach den beiden Doppelhypophosphiten zukommen, wobei ferner noch die Frage entschieden werden muß, ob das Wassermolekül zum Kation oder zum Anion gehört. Da es sehr fest sitzt und außerdem die Koordinationszahl des Eisens in den Komplexverbindungen in der Regel sechs ist, da endlich analog zusammengesetzte Doppelverbindungen des Eisens auch ein Wassermolekül enthalten, wie z. B. das bekannte granatrote Chlorosalz

$$Fe\,Cl_3 \cdot {}_2NH_4\,Cl \cdot H_2O = \left[\begin{matrix}Fe\,H_2O\\Cl_5\end{matrix}\right](NH_4)_2)$$

so möchte ich dieses Wassermolekül zum Anion rechnen, wonach den Salzen folgende Formel zukommt:

$$\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\H_2O\end{matrix}\right]K_2;\ Na_2\cdot$$

Kalium-(Natrium-)pentahypophosphito-aquo-ferriat.

Das Kaliumsalz ist ziemlich hygroskopisch, weniger das Natriumsalz. Uebergießt man die Salze mit Wasser, so findet Abscheidung von basischem Ferrihypophosphit statt, wodurch unterphosphorige Säure frei wird. Diesen liegt, wie im Abschnitt A ausgeführt, die Hexahypophosphitobase zugrunde. Hier-

[1] Weinland und Ensgraber, Z. Anorg. Chem. 84, 349. 1913.

nach findet also unter diesen Umständen der weitgehende Uebergang eines komplexen Anions in ein komplexes mehrkerniges Kation statt:

$$3\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}(\mathrm{H_2PO_2})_5\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{K_2} = \left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{H_2PO_2})_6\\ (\mathrm{OH})\end{matrix}\right](\mathrm{H_2PO_2}^{1})_2 + \mathrm{H_3PO_2} + 6\,\mathrm{K\,H_2PO_2} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

Die Zusammensetzung des ausgeschiedenen basischen Hypophosphits kann übrigens schwanken, da sich auch ein basisches Salz vom Verhältnis 3 : 7 gleichzeitig ausscheiden kann. Hieraus ist ersichtlich, daß das komplexe Anion nur in Lösungen bestehen kann, die einen großen Ueberschuß von Alkalihypophosphit enthalten. Nur in ganz wenig Wasser (etwa in gleichen Teilen) löst es sich ohne Abscheidung von Ferrihypophosphit, und aus diesen Lösungen scheidet sich über Schwefelsäure das Hypophosphitoferriat wieder aus. Zerfließen die Salze an der Luft, so bekommt man schließlich auch eine Abscheidung von Ferrihypophosphit.

Auch diese Hypophosphite sind wie alle anderen brennbar.

Hiemit ist die interessante Tatsache festgestellt, daß die unterphosphorige Säure mit dreiwertigem Eisen sowohl komplexe Kationen als komplexe Anionen zu bilden vermag. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, weil bei den meisten Säuren nur jeweils einerlei Komplexform vorkommt. Nur bei der Ameisensäure und bei der Salicylsäure wurde bisher das Vermögen, beiderlei Komplexe zu bilden, festgestellt:

$[\mathrm{Fe(H\cdot COO)_6}]\,\mathrm{Na_3}$[2] (blaßgrün);
Natrium-hexaformiato-ferriat

$$\left[\mathrm{Fe_3}\begin{matrix}(\mathrm{H\cdot COO})_6\\ (\mathrm{OH})_2\end{matrix}\right]\mathrm{H\,COO} + 4\,\mathrm{H_2O}$$[2]; (tiefrot)

$[\mathrm{Fe(O\,C_6H_4\,COO)_3}]\,\mathrm{K_3} + 1^1/_2\,\mathrm{H_2O}$[3];
Kalium-trisalicylato-ferriat (leuchtend orangerot)

$$\left[\mathrm{Fe_3}\begin{pmatrix}\mathrm{C_6H_4}\begin{matrix}\mathrm{COO}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\\ \mathrm{OH}\end{pmatrix}_6\right]\mathrm{C_6H_4}\begin{matrix}(\mathrm{OH})\,\mathrm{COO}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + 4^1/_2\,\mathrm{H_2O}$$[3].
(rote Täfelchen)

[1] Ueber dieses basische Hypophosphit s. o. S. 24.

[2] Weinland und H. Reihlen, Ber. D. Chem. Ges. 46, 3144. 1913.

[3] Weinland und A. Herz, Ann. Chem. 400, 235. 1913.

C. Ferrihypophosphite mit komplexem Anion und Kation.

Fügt man zu einer sehr konzentrierten Lösung von Alkalihypophosphit in der Hitze langsam konzentrierte Eisenchlorid-Lösung, so tritt zuerst immer wieder Lösung des zunächst ausgeschiedenen Ferrihypophosphits ein. In dieser Lösung befindet sich natürlich das komplexe Pentahypophosphito-Anion (s. S. 31). Bei weiterem Zusatz entsteht plötzlich in der ganzen Flüssigkeit ein reichlicher, sehr feinpulvriger Niederschlag. Aus dem Filtrat kann man durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid eine erneute Fällung hervorrufen und dies je nach dem noch einige Male wiederholen. Diese gefällten Ferrihypophosphite sind durchweg schwach basische oder fast neutrale Salze, die in der Zusammensetzung zwischen den Verhältnissen $Fe : H_2PO_2 = 1 : 2{,}71$ und $1 : 2{,}86$ liegen. Die zuerst erhaltenen Präparate sind immer noch etwas stärker basisch als die erst später (im Filtrat von diesen) ausgeschiedenen.

Da in den Lösungen, ehe sich die Salze abscheiden, zweifellos Pentahypophosphito-Anionen enthalten sind, erblicke ich in den abgeschiedenen Salzen Verbindungen dieses Anions mit dem Hexahypophosphito-triferri-Kation (Abschnitt A), das ja aus dem Anion, wie im Abschnitt B (S. 32) auseinandergesetzt wurde, sich bilden kann. Hierbei kann man selbstverständlich nicht erwarten, immer denselben Körper zu erhalten, schon weil das dreisäurige Kation seine Valenzen nicht bloß durch das Pentahypophosphito-Anion, sondern auch durch Hypophosphitreste abgesättigt haben kann. Indessen wurden doch wiederholt genau gleich zusammengesetzte Salze erhalten, sodaß man wohl berechtigt ist, diese als einheitlich anzusehen.

Eine der Fällungen zeigte mehrmals das Verhältnis $Fe : H_2PO_2 = 1 : 2{,}71$ oder wie $7 : 19$. Hieraus geht hervor, daß man es darin mit einer Verbindung zu tun hat, die zwei Hexahypophosphito-Kationen und ein Pentahypophosphito-Anion enthält, und außerdem zwei Hypophosphitreste im Anion:

$$\begin{array}{l} \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\ OH\end{matrix}\right] - H_2PO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]. \\ \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\ OH\end{matrix}\right] - H_2PO_2 \end{array}$$

Andere zeigen das Verhältnis $Fe : H_2PO_2 = 7 : 20$. Dieses Salz ist ebenso konstituiert wie das erste, nur enthält es drei Hypophosphitreste im Anion:

$$\begin{matrix}\left[Fe_3\,(H_2PO_2)_6\right] = (H_2PO_2)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]. \\ \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\ OH\end{matrix}\right] \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad = (H_2PO_2)\end{matrix}$$

Endlich wurde zuweilen ein Salz mit dem Verhältnis 4 : 11 beobachtet; es enthält also das Kation und das Anion je einmal:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\ OH\end{matrix}\right]\ \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]^1.$$

Auch bei der Ameisensäure, die wie o. S. 32 erwähnt, mit Eisen sowohl ein komplexes mehrkerniges Kation als ein Anion bildet, wurden in ähnlicher Weise Verbindungen, die gleichzeitig beide Komplexe enthalten, beobachtet:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H\cdot COO)_6\\ (OH)_2\end{matrix}\right]_3\ \left[Fe\ (H\,COO)_6\right] + 14\ H_2O.^2$$

---

[1] Den analytischen Werten zufolge enthält diese Verbindung ein Wassermolekül oder eine Hydroxylgruppe weniger als diese Formel verlangt. Da das Pentahypophosphito-Anion, wie wir oben gesehen haben, ein Wassermolekül enthält, kann es nur so sein, daß im Kation die Hydroxylgruppe fehlt. Dadurch wird das Kation aber zu einer dreisäurigen Base. Um alle drei Hydroxylgruppen derselben zu neutralisieren, braucht man eine dreibasische Säure. Zu einer solchen kann die Pentahypophosphito-ferri-säure werden, wenn von dem Wassermolekül ein Wasserstoffatom ins Kation wandert:

$$\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]\ H_2 = \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ OH\end{matrix}\right]\ H_3$$ (Hydroxo-pentahypophosphito-ferrisäure).

Hiernach wäre die Verbindung folgendermaßen zu formulieren:

$$\left[Fe_3\ (H_2PO_2)_6\right]\ \boxed{\begin{matrix}OH\ H\\ OH\ H\\ OH\ H\end{matrix}}\ \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\ OH\end{matrix}\right].$$

Dies kann in analoger Weise auf die eben erwähnten Verbindungen übertragen werden.

[2] Weinland und H. Reihlen, Ber. D. Chem.Ges. 46. 3144. 1913.

Noch auf andere Weise wurde eine Verbindung erhalten, welche ihrer Zusammensetzung nach zu dieser Gruppe von Ferrihypophosphiten gehören muß. Sie scheidet sich aus Lösungen von Ferrihypophosphit (S. 18) in 50%iger unterphosphoriger Säure nach längerer Zeit über Schwefelsäure in sehr blaßroten kristallinischen Krusten aus. Sie zeigt das Verhältnis $Fe : H_2PO_2 = 4 : 15$, und kann daher, wenn man nicht völlig neue Komplexe annehmen will, nicht anders konstituiert sein, als daß je ein Hexahypophosphito-Kation und ein Pentahypophosphito-Anion mit einander vereinigt sind. Außerdem hat das Salz, je nach dem man die Pentahypophosphito-Säure zweibasisch oder dreibasisch (s. o. Anm. S. 34) annimmt, drei oder vier ganze Moleküle unterphosphorige Säure:

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\left[\begin{matrix}Fe(H_2PO_2)_5\\H_2O\\H_2PO_2\end{matrix}\right] + 3\,H_3PO_2$$

oder $\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH\end{matrix}\right] + 4\,H_3PO_2.$

Die ganzen Moleküle unterphosphorige Säure sind wohl durch Nebenvalenzen von Sauerstoffatomen an die Eisenatome im Kation gebunden (vgl. o. in der Einleitung S. 15 die Erörterungen über die koordinative Sättigung der drei Eisenatome des Kerns).

Daß das Pentahypophosphito-Anion auch in saurer Lösung bestehen kann, geht daraus hervor, daß auch das Kalium- und Natriumsalz aus Lösungen sich ausscheiden, die viel freie unterphosphorige Säure enthalten.

Man sieht hieraus, wie kompliziert Metallsalze zusammengesetzt sein können.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangshypophosphit diente ein aus Eisenchlorid und Natriumhypophosphit dargestelltes Präparat, welches, über Chlorcalcium getrocknet, im wesentlichen die Zusammensetzung eines Dihypophosphits der Base zeigt (vgl. o. S. 24):

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right](H_2PO_2)_2.$$

Zu seiner Darstellung fügt man unter Umrühren eine Lösung von $^1/_{10}$ Mol Ferrichlorid-hexahydrat (27 g) in etwa 150 ccm kaltem Wasser zu einer solchen von $^3/_{10}$ Molen Natriumhypophosphit (32 g, $Na\,H_2PO_2 \cdot H_2O$) in etwa 100 ccm Wasser. Der sogleich entstehende Niederschlag wird durch mäßiges Erhitzen feinpulvrig, dicht und gut filtrierbar. Man wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser und trocknet ihn über Chlorcalcium. Weißliches bis blaßrötliches Pulver: wenn feucht oft zusammenklebend (S. 28).

I. 0,2282 g Sbst: 0,0740 g Fe_2O_3[1] = 22,68 % Fe und 0,2960 g $Mg_2P_2O_7$[1] = 75,78 % H_2PO_2.

[1] Anm.: Zur Bestimmung des Eisens und der unterphosphorigen Säure in allen diesen Verbindungen wurde die Substanz in etwa 20 ccm etwa 25%iger Salzsäure gelöst, die Lösung mit ungefähr 3 ccm Brom versetzt und 3 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt. In dieser Zeit ist die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure vollendet. (Diese Oxydation verläuft langsamer als man erwarten sollte, daher ist es nötig, das Brom so lange einwirken zu lassen. Dies zeigt sich auch darin, daß konzentrierte Salpetersäure und sogar Königswasser die Oxydation bis zu Phosphorsäure so langsam bewirken, daß sie hiezu ungeeignet sind. Das komplexe Kation wird auch in so starken Säuren nur allmählich zersetzt, wodurch die unterphosphorige Säure der Oxydation zugänglich wird). Aus der oxydierten Lösung wird das Brom durch Erwärmen vertrieben, und hierauf in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammon Eisen von Phosphorsäure getrennt.

II. 0,3470 g Sbst: 0,0960 g Fe_2O_3 = 19,35 % Fe und 0,3808 g $Mg_2O_2O_7$ = 64,11 % H_2PO_2.

III. 0,3066 g Sbst: 0,0752 g Fe_2O_3 = 17,15 % Fe und 0,2810 g $Mg_2P_2O_7$ = 53,55 % H_2PO_2.

IV. 0,3110 g Sbst: 0,1020 g Fe_2O_3 = 22,94 % Fe und 0,3770 g $Mg_2P_2O_7$ = 70,82 % H_2PO_2.

V. 0,3636 g Sbst: 0,0795 g Fe_2O_3 = 15,29 % Fe und 0,2862 g $Mg_2P_2O_7$ = 45,99 % H_2PO_2.

Das gibt die Verhältnisse: I 3 Fe = 8,58 H_2PO_2; II 3 Fe = 8,28 H_2PO_2; III 3 Fe = 8,04 H_2PO_2; IV 3 Fe = 7,98 H_2PO_2; V 3 Fe = 7,74 H_2PO_2.

A. Verbindungen der Hexa-(penta-)hypophosphito-triferri-Base.

I. Sulfate.

(vgl. o. S. 20.)

1. Hexahypophosphito-triferri-sulfat-hypophosphit.[1]

Man übergießt 5 g des Ausgangshypophosphits mit 10 ccm einer Schwefelsäure, die durch Verdünnung von 1 Vol. konzentrierter Säure mit 1½ Vol. Wasser erhalten wurde, und läßt in der Kälte stehen. Schon nach einem Tag ist der Bodenkörper in ein sehr feines, hartes, knirschendes Pulver verwandelt. Um aber sicher zu sein, daß die Umwandlung vollständig ist, läßt man etwa 3 Tage stehen. Durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton gelingt es, diesen feinsandigen Körper vollständig von der Mutterlauge zu befreien. Man kann ihn nicht mit Wasser waschen, da er hierbei Hydrolyse erleidet.

Der lufttrockene Körper enthält 4 Moleküle Wasser, welche über Chlorcalcium bald vollständig entweichen. Der im Vergleich zu den andern Verbindungen geringe Wassergehalt ist wohl auf die Bildung in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure zurückzuführen.

[1] Die Nummern der Salze in diesem Teil sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

Weißes Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Rötliche; unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung traubige Formen, bei starker Vergrößerung Blättchen von rhombischem oder quadratischem Umriß. Die Verbindung zeigt die oben (S. 27) beschriebene Umwandlung in die amorphe Masse nicht.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6 \right] \begin{matrix} SO_4 \\ H_2PO_2 \end{matrix} + 4\ H_2O \quad (791{,}06).$$

I. 0,2470 g Sbst: 0,0753 g Fe_2O_3, 0,2434 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,2682 g Sbst: 0,0811 g „ [1], 0,0777 g $BaSO_4$[1].
II. 0,5993 g Sbst: 0,1820 g „ 0,5916 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,4820 g Sbst: 0,1404 g „ 0,1432 g $BaSO_4$.
III. 0,2160 g Sbst: 0,0658 g „ 0,2134 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,2100 g Sbst: 0,0642 g „ 0,0618 g $BaSO_4$.

Ber. Fe 21,18, H_2PO_2 57,57; Fe 21,18, SO_4 12,14.
Gef. I Fe 21,33, „ 57,57; Fe 21,16, „ 11,92.
Gef. II Fe 21,24, „ 56,67; Fe 20,37, „ 12,23.
Gef. III Fe 21,31, „ 57,71; Fe 21,38, „ 12,11.

0,5360 g Sbst. verloren über Chlorcalcium 0,0489 g H_2O.
Ber. H_2O 9,11.
Gef. „ 9,13.

2. Sulfat-dihypophosphit.

Man löst 3 g des Ausgangshypophosphits in 5 ccm derselben Schwefelsäure wie bei Nr. 1 durch vorsichtiges, sehr gelindes Erwärmen[2]. Im Laufe mehrerer Tage scheiden sich kleine blaßrote Kriställchen aus, welche wie der vorhergehende Körper von der Mutterlauge befreit werden. Unter dem Mikroskop aggregierte Blättchen. Sie zeigen die Umwandlungserscheinung nicht (S. 27). Lufttrocken enthält der Körper 4 Moleküle Wasser, welche über Chlorcalcium rasch entweichen.

[1] Zur Bestimmung der Schwefelsäure löst man in etwa 30 ccm 15%iger Salzsäure in der Kälte, verdünnt auf etwa 100 ccm, fügt kalt überschüssiges Ammoniak hinzu, erwärmt und filtriert. Das Filtrat enthält die gesamte Schwefelsäure. Das Ferrihydroxyd fällt unter diesen Umständen rein und frei von Hypophosphit aus.

[2] Damit keine Reduktion des Eisens durch die unterphosphorige Säure stattfindet.

$$\left[Fe_3\,(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}{}^1/_2\,SO_4\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 4\,H_2O\ (808{,}09).$$

1. Salz mit 4 H_2O.

I. 0,3075 g Sbst: 0,0903 g Fe_2O_3, 0,3387 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,3880 g Sbst: 0,1143 g „ 0,0567 g $BaSO_4$.
II. 0,4766 g Sbst: 0,1414 g „ 0,5264 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,4647 g Sbst: 0,1374 g „ 0,0603 g $BaSO_4$.

Ber. Fe 20,73, H_2PO_2 64,44; Fe 20,73, SO_4 5,94.
Gef. I. Fe 20,54, „ 64,35; Fe 20,60, „ 6,01.
Gef. II. Fe 20,75, „ 64,53; Fe 20,68, „ 5,34.

2. Wasserfreies Salz.

0,1538 g Sbst: 0,0506 g Fe_2O_3, 0,1826 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,1630 g Sbst: 0,0533 g „ 0,0237 g $BaSO_4$.

Ber. Fe 22,76, H_2PO_2 70,72; Fe 22,76, SO_4 6,52.
Gef. Fe 23,01, „ 69,35; Fe 22,87, „ 5,98.

3. Saures Sulfat.

Man arbeitet möglichst konzentriert, indem man 2 g des Ausgangshypophosphits in 6 ccm einer Schwefelsäure löst, die aus gleichen Voluminen konzentrierter Säure und Wasser bereitet wurde. Dies dauert einige Zeit, da man nur ganz gelinde erwärmen darf. Zu dieser Lösung, die zuerst gelb, später aber (nach dem Erkalten) eigentümlich blaßrot gefärbt ist, fügt man zuerst noch wenige (3-4) Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, dann langsam mehrere ccm absoluten Alkohol, wodurch die Verbindung als weißes Pulver gefällt wird [1].

Man trennt von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Ton und wäscht mit wenig Alkohol nach. Man muß dann den Körper sogleich analysieren, da er die wiederholt erwähnte Umwandlung in die zähe Masse ziemlich rasch erleidet. Ich habe daher keine Ge-

[1] Da es immerhin möglich gewesen wäre, daß aus diesen Lösungen durch Alkohol Ferrisulfat gefällt wird, habe ich mich durch besondere Versuche davon überzeugt, daß aus Lösungen von Ferrisulfat in Schwefelsäure derselben Konzentration Alkohol nichts abscheidet.

währ dafür, daß er schon völlig trocken war. Deshalb läßt sich sein Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmen.

$$[Fe_3\ (H_2PO_2)_6]\ (SO_4H)_3 + x\,H_2O.$$

I. 0,2834 g Sbst: 0,0602 g Fe_2O_3 = 14,83 % Fe und 0,1735 g $Mg_2P_2O_7$ = 35,77 % H_2PO_2; 0,3475 g Sbst: 0,0728 g Fe_2O_3 = 14,73 % Fe und 0,2291 g $BaSO_4$ = 27,27 % SO_4.

II. 0,3522 g Sbst: 0,0637 g Fe_2O_3 = 12,65 % Fe und 0,1792 g $Mg_2P_2O_7$ = 29,73 % H_2PO_2; 0,3514 g Sbst: 0,0693 g Fe_2O_3 = 13,79 % Fe und 0,2128 g $BaSO_4$ = 24,92 % SO_4.[1]

Hiernach verhalten sich

	Fe : H_2PO_2;	Fe : SO_4
I	1 : 2,07;	1 : 1,07;
II	1 : 2,02;	1 : 1,05.

4. Trisulfat-dihypophosphit.

Man verfährt genau wie bei der Darstellung des vorhergehenden Salzes (Nr. 3, aber ohne nochmaligen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure; oder auch wie bei Nr. 2), fügt aber statt Alkohol tropfenweise Wasser hinzu. Hierbei scheidet sich die Verbindung als weißes Pulver ab, das auf Ton vorzüglich abtrocknet. Auch dieses Salz wandelt sich in die amorphe Masse um, aber viel langsamer als das vorhergehende, so daß es möglich ist, den Wassergehalt zu bestimmen, da man das Salz immerhin $^1/_2$—1 Stunde an der Luft auf Ton trocknen lassen kann.

$$\left[Fe_3\ (H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix} SO_4H \\ H_2PO_2 \\ SO_4 \\ H_2PO_2 \\ SO_4H \end{matrix}\left[Fe_3\ (H_2PO_2)_6\right] + 24\ H_2O\ (1968{,}5).$$

I. 0,1576 g Sbst: 0,0382 g Fe_2O_3, 0,1522 g $Mg_2P_2O_7$ — 0,1952 g Sbst: 0,0478 g „ 0,0664 g $BaSO_4$.

II. 0,1667 g Sbst: 0,0395 g „ 0,1297 g $Mg_2P_2O_7$ — 0,2160 g Sbst: 0,0510 g „ 0,0736 g $BaSO_4$.

III. 0,2404 g Sbst: 0,0571 g „ 0,1878 g $Mg_2P_2O_7$ — 0,3216 g Sbst: 0,0783 g „ 0,1145 g $BaSO_4$.

[1] Wegen des verschiedenen Wassergehalts sind die absoluten Werte natürlich schwankend.

Ber. Fe 17,02, H_2PO_2 46,27; Fe 17,02, SO_4 14,64
Gef. I Fe 16,95, „ 46,41; Fe 17,12, SO_4 14,01.
Gef. II Fe 16,57, „ 45,46; Fe 16,52, SO_4 14,02.
Gef. III Fe 16,60, „ 45,65; Fe 17,03, SO_4 14,65.

5. 4,5-Sulfat-monohypophosphit.

Man löst unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie oben 2 g des Ausgangshypophosphits in 6 ccm einer Schwefelsäure, die aus 1 Vol. konzentrierter Säure und $1^1/_2$ Vol. Wasser erhalten wurde und fügt langsam einige ccm absoluten Alkohol hinzu. Man bekommt dieselbe Verbindung, wenn man auch etwas konzentriertere Schwefelsäure und gewöhnlichen Alkohol nimmt. Das Salz verhält sich im übrigen genau wie das vorhergehende und man verfährt bei der Isolierung ebenso wie bei ihm.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]^{1/2\,SO_4}_{(SO_4H)_2} + \left[Fe_2(H_2PO_2)_6\right]^{(SO_4H)_2}_{H_2PO_2} + 24\,H_2O\ (2049{,}5).$$

I. 0,2947 g Sbst: 0,0695 g Fe_2O_3, 0,2058 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,3354 g Sbst: 0,0773 g „ 0,1691 g $BaSO_4$.
II. 0,4071 g Sbst: 0,0947 g „ 0,2847 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,4250 g Sbst: 0,1000 g „ 0,2180 g $BaSO_4$.
III. 0,4216 g Sbst: 0,0988 g „ 0,2986 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,6808 g Sbst: 0,1583 g „ 0,3438 g $BaSO_4$.

Ber. Fe 16,35, H_2PO_2 41,27; Fe 16,35, SO_4 21,09.
Gef. I Fe 16,49, „ 40,80; Fe 16,13, SO_4 20,75.
Gef. II Fe 16,27, „ 40,86; Fe 16,46, SO_4 21,11.
Gef. III Fe 16,39, „ 41,38; Fe 16,26, SO_4 20,79.

II. Perchlorat, Hexachloroantimoniat, Salze mit Eisen-chloro-(bromo)Anionen.

6. Diperchlorat-hypophosphit (S. 20).

Man löst etwa 2 g Ausgangshypophosphit in 20—25 ccm 20%iger Ueberchlorsäure unter Erwärmen. Beim Erkalten kristallisiert das Salz sofort in Form eines weißen Pulvers. Unter dem Mikroskop beobachtet man traubige Aggregate und vereinzelt

Blättchen von rhombischem Umriß und Stäbchen. Sogleich nach der Auskristallisation trennt man durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und läßt wenige Stunden an der Luft trocknen, worauf man analysieren muß, da bei längerem Liegen die Umwandlung in die amorphe, deutlich blaßrote Masse eintritt.

Man kann das Salz auch auf folgende Weise darstellen: zu der obigen Lösung von Ferrihypophosphit in der Ueberchlorsäure fügt man langsam und unter vorsichtigem Erwärmen noch weitere Mengen Ferrihypophosphit hinzu, solange Lösung eintritt. Man erhält eine eigentümlich blaßrote, etwas schwer flüssige Lösung, aus der nicht durch Kristallisation, sondern durch Zusatz von wenigen Tropfen Wasser oder auch Alkohol das Perchlorat derselben Zusammensetzung erhalten wird. (Große Vorsicht bei dieser Darstellung wegen der Explosionsgefahr!) Ueber die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung, besonders wenn sie entwässert ist, s. o. S. 29. Das lufttrockene Salz enthält 18 Moleküle Wasser.

$$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]\begin{matrix}(Cl\,O_4)_2\\ H_2\,PO_2\end{matrix} + {}^1/_2\,H_3\,PO_2 + 18\,H_2O\ (1179{,}18).$$

I. 0,2932 g Sbst: 0,0602 g Fe_2O_3, 0,2070 g $Mg_2P_2O_7$:
0,4685 g Sbst: 0,0911 g AgCl[1].

II. 0,1518 g Sbst: 0,0286 g Fe_2O_3, 0,1086 g $Mg_2P_2O_7$;
0,2182 g Sbst: 0,0514 g AgCl. —

III. 0,1343 g Sbst: 0,0270 g Fe_2O_3, 0,0943 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1904 g Sbst: 0,0442 g AgCl. —

IV. 0,2122 g Sbst: 0,0400 g Fe_2O_3, 0,1526 g $Mg_2P_2O_7$:
0,1957 g Sbst: 0,0480 g AgCl. —

V. 0,1710 g Sbst: 0,0348 g Fe_2O_3, 0,1224 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1101 g Sbst: 0,0450 g AgCl.

[1] Anm.: Zur Bestimmung der Ueberchlorsäure in dieser explosiven Verbindung kann man nicht einfach, wie üblich, mit wasserfreiem Natriumcarbonat erhitzen, sondern man muß die unterphosphorige Säure vorher oxydieren. Hiezu löst man im Platintiegel in wenig konzentrierter Salpetersäure langsam auf, wobei bald unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Gasen Oxydation eintritt. Man fügt dann überschüssiges Natriumcarbonat hinzu, verdampft zur Trockene, glüht mäßig usw. — Man kann aber auch in wenig verdünnter Schwefelsäure lösen und mit Kaliumpermanganat oxydieren, wobei sich Mangandioxyd abscheidet. Hierauf wird wiederum überschüssiges Natriumcarbonat hinzugefügt usw.

Ber.		Fe	14,21,	H_2PO_2	41,34,	ClO_4 16,87.
Gef.	I	„	14,36,	„	41,25,	„ 17,05.
	II	„	14,50,	„	41,80,	„ 16,35.
	III	„	14,06,	„	41,03,	„ 16,10.
	IV	„	14,52,	„	42,00,	„ 17,02.
	V	„	14,23,	„	41,82,	„ 16,98.

7. Hexachloro-antimoniat-hypophosphit (S. 20).

Man löst $2^1/_2$ g Ferrihypophosphit in 8 ccm konzentrierter Salzsäure (etwa 38%ig) ohne Erwärmen auf und fügt 8 g feste Hexachloroantimonsäure (s. Anm. 2, S. 18) hinzu. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, dessen Menge sich vermehrt, während sich die Hexachlorantimonsäure löst. Absaugen, Trocknen auf Ton. Sehr fein kristallinisches, blaßgelbes Pulver. Enthält lufttrocken 18 Moleküle Wasser, die über Chlorcalcium sehr bald völlig sich verflüchtigen. Diese Verbindung behält dauernd ihre feinpulvrige Beschaffenheit.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right][Sb\,Cl_6]_2 \cdot H_2PO_2 + \left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right][Sb\,Cl_6](H_2PO_2)_2 + 18\,H_2O \quad (2634{,}1).$$

I. 0,2516 g Sbst: 0,0460 g Fe_2O_3, 0,1602 g $Mg_2P_2O_7$ — 0,0638 g $Sb_2S_3 + S$, wovon 0,0634 g (in CO_2 = Strom erhitzt) 0,0480 g Sb_2S_3 lieferten;[1] 0,2603 g Sbst: 0,0475 g Fe_2O_3, 0,0576 g $Sb_2S_3 + S$, wovon 0,0562 g 0,0498 g Sb_2S_3; 0,1560 g Sbst: 0,1533 g AgCl[2]. —

II. 0,3900 g Sbst: 0,0708 g Fe_2O_3, 0,2470 g $Mg_2P_2O_7$, 0,2214 g $Sb_2S_3 + S$, wovon 0,1852 g 0,0631 g Sb_2S_3; 0,2050 g Sbst: 0,0373 g Fe_2O_3, 0,0473 g $Sb_2S_3 + S$, wovon 0,0467 g 0,0392 g Sb_2S_3; 0,2464 g Sbst: 0,2428 g AgCl.

---

[1] Das Antimon wurde in salzsaurer Lösung der Substanz mit Schwefelwasserstoff gefällt, oder man oxydiert zunächst, wie immer, mit Brom in salzsaurer Lösung, fügt Ammoniak und Schwefelammon im Ueberschuß hinzu, filtriert von abgeschiedenem Schwefeleisen ab und fällt Antimonsulfid aus der Sulfosalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure.

[2] Aus der mit Hilfe von etwa 6 g Weinsäure bereiteten, mit Salpetersäure setzten Lösung abgeschieden.

Ber.	Fe	12,72,	H_2PO_2	37,05,	Sb	13,69,	Cl	24,23.
Gef.	I „	12,79,	„	37,20,	„	13,71,	„	24,31.
		(12,75)				(13,99)		
	II „	12,70,	„	37,00,	„	13,81,	„	24,37.
		(12,73)				(13,83)		

8. Trichloro-hypophosphito-ferriat-hypophosphit.

Vgl. o. S. 20.

Man übergießt 5 g Ausgangshypophosphit mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure (von etwa 38 %) und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen Hierbei bemerkt man bald den Beginn der Umwandlung des Hypophosphits in ein gelbes, kristallisiertes Pulver, welche nach spätestens 2 Tagen vollendet ist. Die Verbindung, die man als leitendes Salz der Reihe benützen kann, hat ein großes Bildungsbestreben, man erhält sie aus beliebigen anderen Hypophosphiten mit konzentrierter Salzsäure. Von dieser kann man auch mehr oder etwas weniger als oben angegeben nehmen. Unter dem Mikroskop vorzüglich ausgebildete, durchsichtige, gelbe Oktaëder mit häufig abgeschnittenen Ecken. Größere, mit bloßem Auge sichtbare Oktaëder bekommt man durch vorsichtiges Umkristallisieren aus konzentrierter, mäßig erwärmter Salzsäure, oder auch indem man bei der Darstellung von vorn herein mehr Salzsäure nimmt. Absaugen, Trocknen auf Ton. Lufttrocken besitzt es 12 Moleküle Wasser. Diese verflüchtigen sich leicht über Chlorcalcium. Das Salz behält seine kristallinische Beschaffenheit dauernd bei.

$$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]\left[Fe\begin{matrix}Cl_3\\H_2\,PO_2\\H_2\,PO_2\end{matrix}\right]2 + 12\,H_2\,O\ (1293{,}69).$$

1. Salz mit 12 Molekülen Wasser.

I. 0,2283 g Sbst: 0,0702 g Fe_2O_3, 0,1767 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1904 g Sbst: 0,1254 g AgCl.[1]

[1] Um eine Reduktion des Silbers durch die unterphosphorige Säure zu vermeiden, fällt man in verdünnter salpetersaurer Lösung ohne zu erwärmen. Tritt trotzdem Reduktion ein, so löst man das erstmals erhaltene Silberchlorid in Ammoniak, filtriert usw.

II. 0,5653 g Sbst: 0,1741 g Fe_2O_3, 0,4568 g $Mg_2P_2O_7$;
0,3083 g Sbst: 0,2063 g AgCl.
III. 0,2743 g Sbst: 0,0851 g Fe_2O_3, 0,2137 g $Mg_2P_2O_7$:
0,1436 g Sbst: 0,0964 g AgCl.

Ber. Fe 21,58, H_2PO_2 45,26, Cl 16,45.
Gef. I „ 21,51, „ 45,22, „ 16,29.
II „ 21,54, „ 45,69, „ 16,55.
III „ 21,72. „ 45,50, „ 16,61.

2. Wasserfreies Salz.

I 0,3123 g Sbst: 0,1158 g Fe_2O_3, 0,2903 g $Mg_2P_2O_7$;
0,2950 g Sbst: 0,2359 g AgCl.
II. 0,2840 g Sbst: 0,1048 g Fe_2O_3, 0,2631 g $Mg_2P_2O_7$;
0,2532 g Sbst: 0,1997 g AgCl.

Ber. Fe 25,91, H_2PO_2 54,34, Cl 19,75.
Gef. I. „ 25,93, „ 54,31, „ 19,78.
II. „ 25,81, „ 54,12, „ 19,51.

9. Tetrachloro-ferriat-dihypophosphit (S. 20).

Aus der gelbbraunen Mutterlauge der vorhergehenden oktaëdrischen Verbindung scheiden sich über Schwefelsäure zunächst meistens noch einige Oktaëder aus, und hierauf blaßgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop sehr deutlich vierseitige, rechtwinklige Tafeln mit teilweise abgeschnittenen Ecken darstellen. Es ist aber zu bemerken, daß man nicht jedesmal aus der Mutterlauge des oktaëdrischen Körpers die Verbindung bekommt, und ich bin nicht imstande, die genaueren Bedingungen, unter denen man sie mit Sicherheit erhält, anzugeben. Scheidet sich die Verbindung überhaupt aus, dann geschieht das ziemlich rasch nach den Oktaëdern, bei längerem Stehen bildet sich schließlich so viel Ferrochlorid, daß dieses auskristallisiert.

Man streicht auf Ton und analysiert nach etwa einer Stunde. Läßt man diese übersaure Verbindung länger liegen, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Salzsäure in eine gelbe zusammenklebende Masse.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}[FeCl_4]\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 2\,H_3PO_2 + 10\,H_2O\ (1197{,}96).$$

I. 0,2037 g Sbst: 0,0546 g Fe_2O_3, 0,1889 g $Mg_2P_2O_7$;
0,2325 g Sbst: 0,1152 g AgCl.

II. 0,3085 g Sbst: 0,0834 g Fe_2O_3, 0,2884 g $Mg_2P_2O_7$:
0,2163 g Sbst: 0,1059 g AgCl.

Ber.	Fe	18,64,	H_2PO_2	54,31,	Cl	11,84.
Gef.	I	„ 18,75,	„	54,18,	„	12,27.
	II	„ 18,91,	„	54,62,	„	12,11.

(Ein weiteres Salz einer Eisenchloro-Säure s. S. 49.)

10. Tetrabromo-ferriat-dihypophosphit (S. 20).

Man übergießt 5 g Ausgangshypophosphit mit etwa10 ccm rauchender (bromfreier) Bromwasserstoffsäure (von etwa 50%). Schon nach kurzer Zeit beginnt die Umwandlung und ist im Laufe von 1 bis 2 Tagen vollendet. Absaugen, trocknen auf Ton. Dunkelrotbraunes, kleinkristallinisches Pulver; unter dem Mikroskop größere und kleinere Blättchen von unregelmäßigem Umriß, schon in sehr dünner Schicht deutlich rotbraun. Nach 2 bis 3stündigem Liegen an der Luft enthält es 12 Moleküle Wasser. Es behält seine kristallinische Beschaffenheit dauernd bei.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}[FeBr_4]\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + 12\,H_2O\ (1279{,}71).$$

I. 0,3581 g Sbst: 0,0883 g Fe_2O_3, 0,2447 $Mg_2P_2O_7$;
0,1306 g Sbst: 0,0767 g AgBr.

II. 0,3528 g Sbst: 0,0874 g Fe_2O_3, 0,2450 g $Mg_2P_2O_7$:
0,2350 g Sbts: 0,1378 g AgBr.

Ber.	Fe	17,45,	H_2PO_2	40,67,	Br	24,98.
Gef.	I	„ 17,25,	„	39,83,	„	24,99.
	II	„ 17,33,	„	40,57,	„	24,95.

III. Verbindungen, welche man aus Natriumhypohposphit und Ferrisalzen erhält.

Vgl. o. S. 21.

Diese Verbindungen erhält man, wenn man auf Ferrisalze weniger als die äquivalente Menge Natriumhypophosphit einwirken läßt. Bei äquivalenter Menge bekommt man die reinen Hypophosphite, wie das Ausgangshypophosphit und die weiter unten zu beschreibenden Salze Nr. 18—22. Die Verbindungen enthalten, mit Ausnahme einer einzigen, (Nr. 14) Hydroxogruppen. Sie stellen weißliche Pulver dar, trocknen auf Ton gut ab und erleiden die Umwandlung in die zusammenklebende Masse nicht.

11. Disulfat-hypophosphit.

Man löst 5,0 g Ferrisulfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, $^1/_{100}$ Mol) und 4,2 g $Na\,H_2PO_2 \cdot H_2O$ ($^4/_{100}$ Mole) je etwa in 15 ccm Wasser, vermischt beide Lösungen und erwärmt. Hierbei scheidet sich die Verbindung in Form eines feinen, weißlichen Pulvers aus. Arbeitet man in wesentlich größerer Verdünnung, so bekommt man immer schwefelsäureärmere Salze und schließlich ein reines Hypophosphit, das sich dem Verhältnis 3 : 8,5 annähert (vgl. Nr. 18). Auf Ton getrocknet enthält es nach 1 bis 2 Stunden 24 Moleküle Wasser. Diese verflüchtigen sich über Chlorcalcium sämtlich ziemlich rasch.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}SO_4\\H_2PO_2\end{matrix} + \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right]SO_4 + 24\,H_2O \qquad (1822{,}33).$$

I. 0,2032 g Sbst: 0,0535 g Fe_2O_3, 0,1623 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,3204 g Sbst: 0,0834 g „ 0,0809 g $BaSO_4$.
II. 0,1073 g Sbst: 0,0290 g „ 0,0860 g $Mg_2P_2O_7$ —
0,2172 g Sbst: 0,0590 g „ 0,0570 g $BaSO_4$.
Ber. Fe 18,38, H_2PO_2 46,41; Fe 18,38, SO_4 10,54.
Gef. I „ 18,41, „ 46,66; „ 18,21, „ 10,39.
II „ 18,90, „ 46,85; „ 19,00. „ 10,80.

12. Dichlorid-monohypophosphit.

Man löst 5,4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ($^2/_{100}$ Mole) und 4,2 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ($^4/_{100}$ Mole) je in etwa 20 ccm Wasser, vereint beide Lösungen

und erwärmt. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung als lockeres, weißliches Pulver ab. Bei größerer Verdünnung der Lösungen bekommt man immer chlorärmere Fällungen (vgl. Nr. 11) und schließlich ein chlorfreies Hypophosphit annähernd vom Verhältnis 3 : 8, wie es das Ausgangshypophosphit zeigt. Arbeitet man andererseits so konzentriert wie irgend möglich und mit weniger Natriumhypophosphit, so erhält man das Chlorferriat Nr. 14 (S. 49). Immerhin erhält man das in Rede stehende Chlorid bei ziemlich erheblichen Schwankungen der Wassermenge. Im übrigen verfährt man wie bei den vorhergehenden Salzen.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right]Cl_2 + \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]H_2PO_2 + 15\,H_2O\,(1537{,}00).$$

I. 0,1602 g Sbst: 0,0489 g Fe_2O_3, 0,1474 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1230 g Sbst: 0,0225 g AgCl.
II. 0,3358 g Sbst: 0,1056 g Fe_2O_3, 0,3196 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1614 g Sbst: 0,0296 g AgCl.
III. 0,1876 g Sbst: 0,0570 g Fe_2O_3, 0,1740 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1080 g Sbst: 0,0206 g AgCl.

Ber.	Fe	21,30,	H_2PO_2	53,77,	Cl	4,51.
Gef.	I	„ 21,35,	„	53,82,	„	4,52.
	II	„ 22,00,	„	55,61,	„	4,54.
	III	„ 21,25,	„	54,17,	„	4,72.

13. Dinitrat-trihypophosphit.

Man löst 8,0 g Ferrinitrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, $^2/_{100}$ Mole) und 4,2 g Natriumhypophosphit ($^4/_{100}$ Mole) je in etwa 20 ccm Wasser, vereinigt beide Lösungen und erwärmt. Für alles übrige gilt das im vorhergehenden Gesagte.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}NO_3\\(H_2PO_2)_2\end{matrix} + \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NO_3\\H_2PO_2\end{matrix} + 24\,H_2O\,(1884{,}35)$$

I. 0,3387 g Sbst: 0,0859 g Fe_2O_3, 0,3019 g $Mg_2P_2O_7$;
0,4538 g Sbst: 4,8 ccm $^1/_{10}$ n HCl [1]

[1] Bestimmung der Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak in alkalischer Lösung mit Devardascher Legierung.

II. 0,2759 g Sbst: 0,0710 g Fe_2O_3, 0,2485 g $Mg_2P_2O_7$;
0,2765 g Sbst: 2,85 ccm $^1/_{10}$ n HCl.
III. 0,1108 g Sbst: 0,0274 g Fe_2O_3, 0,0948 g $Mg_2P_2O_7$;
0,3620 g Sbst: 3,55 ccm $^1/_{10}$ n HCl.

Ber.	Fe	17,78,	H_2PO_2	51,79,	NO_3	6,58.
Gef. I	„	17,74,	„	52,07,	„	6,56.
II	„	18,00.	„	52,62,	„	6,39.
III	„	17,30,	„	49,99,	„	6,08.

14. Tetra-chloroferriat-trichloro-hypophosphito-ferriat-hypophosphit (S. 21).

Bei der Darstellung dieses Salzes muß man möglichst konzentriert arbeiten. Man löst 5,4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ($^2/_{100}$ Mole) in sehr wenig (2 ccm) Wasser und fügt hiezu unter Erwärmen und Umrühren allmählich eine konzentrierte Lösung von $^2/_{100}$ Molen $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (2,2 g in 2 ccm Wasser). Der zunächst entstehende gelbe, in der Hitze zähe Niederschlag löst sich jedesmal wieder auf, bis auf einmal in der ganzen Flüssigkeit ein gelbes kristallinisches Pulver sich abscheidet. Man saugt noch heiß sogleich ab, um eine möglichst kleine Beimengung von Natriumchlorid zu bekommen, streicht auf Ton und läßt einige Stunden trocknen. Gelbes kristallinisches Pulver, etwas dunkler gelb als das oktaëdrische Salz Nr. 8 (S 44), sonst diesem ganz gleich.

Zur Analyse nimmt man womöglich Präparate, welche bei mikroskopischer Betrachtung keine Würfel von Chlornatrium erkennen lassen. Andernfalls muß man eine Natriumbestimmung machen und das diesem entsprechende Chlor vom Gesamtchlor abziehen. Die Chlornatrium enthaltenden Präparate erscheinen heller gefärbt und färben die Bunsenflamme dauernd intensiv gelb.

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\left[FeCl_4\right]\left[Fe\begin{matrix}Cl_3\\H_2PO_2\\H_2PO_2\end{matrix}\right] + 6\,H_2O\ (1156{,}00).$$

I. 0,1907 g Sbst: 0,0657 g Fe_2O_3, 0,1485 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1851 g Sbst: 0,1612 g AgCl.

II. 0,1551 g Sbst: 0,0535 g Fe_2O_3, 0,1180 g $Mg_2P_2O_7$;
0,1487 g Sbst: 0,1281 g AgCl.
Ber. Fe 24,15, H_2PO_2 45,02, Cl 21,47.
Gef. I „ 24,10, „ 45,48, „ 21,54.
II „ 24,14, „ 44,46, „ 21,31.

Ueber $CaCl_2$ entwässertes Salz: 0,1871 g Sbst: 0,0732 g Fe_2O_3, 0,1624 g $Mg_2P_2O_7$; 0,1270 g Sbst: 0,1232 g AgCl.
Ber. Fe 26,64, H_2PO_2 49,67, Cl 23,69.
Gef. „ 27,36, „ 50,69, „ 24,00.

Chlornatrium-haltiges Präparat: 0,1546 g Sbst: 0,0524 g Fe_2O_3 = 23,72 % Fe und 0,1170 g $Mg_2P_2O_7$ = 44,21 % H_2PO_2; 0,0836 g Sbst: 0,0857 g AgCl = 25,36 % Cl; 1,3250 g Sbst: 0,0974 g Na_2SO_4 = 2,38 % Na, was entspricht 3,67 % Cl.

Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2 : Cl = 1 : 1,60 : 1,44.

IV. Verbindungen, welche bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Ferrisalze entstehen.

(Vgl. o. S. 22).

Wie bereits ausgeführt bekommt man auf diese Weise keine einheitlichen Stoffe, aber aus ihrer Zusammensetzung geht immerhin hervor, daß sie das Hexahypophosphito-triferri-Kation enthalten.

15. Perchlorat-hypophosphite.

Ich habe aus Ferriperchlorat und unterphosphoriger Säure 2 Reihen von Perchlorat-hypophosphiten dargestellt, und zwar die erste durch Zusatz der unterphosphorigen Säure zu Ferriperchlorat-Lösung, die zweite umgekehrt Ich verwendete eine molekularnormale Ferriperchlorat-Lösung (462,3 g Fe $(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ [1] in 1 l) und eine 25%ige unterphosphorige Säure.

1. Reihe.

Man erwärmt 10 ccm der Ferriperchloratlösung und fügt tropfenweise die Lösung der unterphosphorigen Säure hinzu. Bei Zusatz jeden Tropfens tritt ein Niederschlag auf, der aber wieder verschwindet, bis man 2—2½ ccm zugesetzt hat. Hört man jetzt mit dem Zusatz auf, so kristallisiert sofort ein Salz aus, dessen

[1] R. Weinland und Ensgraber, Z. Anorg. Chem. 84. 367. 1913.

Zusammensetzung sehr nahe beim Verhältnis 3 Fe : 7 H_2PO_2 : 2 ClO_4 liegt. Man hat bei dieser Darstellung eine gewisse Gewähr, stets dieses so zusammengesetzte Salz zu bekommen. Denn solange noch nicht so viel unterphosphorige Säure wie oben angegeben zugesetzt wurde, scheidet sich aus der Lösung nichts aus; bei längerem Stehen kristallisiert schließlich Ferroperchlorat ($Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) aus. Wie man sieht, stimmt die Zusammensetzung des Salzes mit dem früher beschriebenen Diperchlorat-hypophosphit (Nr. 6) überein, nur daß dieses noch $^1/_2$ Molekül freie unterphosphorige Säure enthält, während das vorliegende ein Neutralsalz ist:

$$\left[Fe_3(H_2PO_2)_6\right]\begin{matrix}(ClO_4)_2\\H_2PO_2\end{matrix} + x\,H_2O.$$

In dem Maß, in dem man weiter unterphosphorige Säure hinzufügt, nimmt in den abgeschiedenen Verbindungen die Ueberchlorsäure ab und die unterphosphorige Säure zu. Hiermit geht eine geringe Zunahme der Acidität parallel. Alle dargestellten Verbindungen liegen zwischen dem schon angegebenen Verhältnis 3 Fe : 7 H_2PO_2 : 2 ClO_4 und 6 Fe : 17 H_2PO_2 : 3 ClO_4. Diese Salze sind kristallinisch, blaßrot und trocknen auf Ton vorzüglich ab. Lufttrocken enthalten sie alle Wasser, verwittern aber bald. Nicht selten bilden die Präparate, wohl auch infolge des Erhitzens der Lösung bei der Darstellung, zusammenhängende hautartige Gebilde; es macht den Eindruck, als wären die einzelnen Kriställchen verklebt (s. S. 28). Die Salze sind, wie das oben beschriebene Perchlorat, explosiv.

Die folgende Tabelle enthält die Reihe dieser Verbindungen, welche man durch Zusatz von 25%iger unterphosphoriger Säure zu 10 ccm molekular-normaler Ferriperchlorat-Lösung bekommt.

Angewandte Menge H_3PO_2 (25%ig)	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes			Gefundene Prozente		
	Fe :	H_2PO_2 :	ClO_4	Fe	H_2PO_2	ClO_4
a. fast 2 ccm	1 :	2,33 :	0,55	17,19	46,50	17,35
b. stark 2 ccm	1 :	2,33 :	0,66	16,22	44,37	18,75.
c.	1 :	2,36 :	0,65	16,48	45,50	18,82.
d. ca. 3 ccm	1 :	2,50 :	0,60	16,02	46,66	17,12,
e. ca. 5 ccm	1 :	2,66 :	0,55	15,64	48,50	15,34.
f. ca. 6 ccm	1 :	2,83 :	0,50	15,27	50,35	13,60

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Sustanz	Fe_2O_3	$Mg_2P_2O_7$;	Substanz	Ag Cl.
	g	g	g	g	g
a.	0,3671	0,0902	0,2922;	0,5095	0,1274.
b.	0,2984	0,0692	0,2266;	0,2616	0,0707.
c.	0,3030	0,0714	0,2360;	0,3246	0,0880.
d.	0,3205	0,0734	0,2560;	0,3502	0,0864.
e.	0,2844	0,0636	0,2361;	0,3226	0,0713.
f.	0,3078	0,0672	0,2653;	0,4768	0,0934.

2. Reihe.

Man fügt zu 5 ccm 25%iger unterphosphoriger Säure steigende Mengen molekular-normaler Ferriperchlorat-Lösung. Hierbei treten sogleich Fällungen von Perchlorathypophosphiten der Base ein. Diese sind alle arm an Ueberchlorsäure und basischer als die Salze der vorigen Reihe. Die Verhältnisse der äußeren Glieder der Reihe sind $3\,Fe : 8\,H_2PO_2 : 1\,ClO_4$ und $3\,Fe = 7\,H_2PO_2 : 2\,(OH)$, die selbst jedoch nur annähernd erreicht werden. Am Ende hat man so ein fast reines basisches Ferrihypophosphit. Die Salze bilden weiße Pulver, die nicht wie die der andern Reihe verklebt sind. Sie sind viel weniger explosiv, da sie ärmer an Ueberchlorsäure sind; sie verpuffen nur beim Erhitzen, und zwar, je nach ihrem Gehalt an Ueberchlorsäure, mehr oder weniger stark.

	Angew. Menge Ferriperchlorat-Lösung	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes	Gefundene Prozente		
		$Fe : H_2PO_2 : ClO_4 : (OH)$	Fe	H_2PO_2	ClO_4
a.	7—7,5 ccm	$1 : 2{,}64 : 0{,}30_5 : 0{,}06$	19,03	58,53	10,33.
b.	$6^1/_2$ ccm	$1 : 2{,}57 : 0{,}25_5 : 0{,}18$	19,48	58,38	8,88.
c.	5 ccm	$1 : 2{,}38 : 0{,}05_5 : 0{,}57$	24,74	68,61	2,45.
d.	$3^1/_2$ ccm	$1 : 2{,}34 : 0{,}03_5 : 0{,}63$	25,42	68,79	1,61.

Diesen Angaben liegen folgende Werte zugrunde:

	Substanz	Fe_2O_3	$Mg_2P_2O_7$;	Substanz	Ag Cl.
	g	g	g	g	g
a.	0,3312	0,0901	0,3318;	0,3024	0,0450.
b.	0,2980	0,0830	0,2978;	0,2986	0,0382.
c.	0,3234	0,1144	0,3798;	0,4553	0,0161.
d.	0,1527	0,0555	0,1798;	0,4484	0,0104.

16. Sulfathypophosphite.

Von den Reihen, die ich aus Ferrisulfat und unterphosphoriger Säure darstellte, führe ich im folgenden nur diejenige an, welche man durch Zusatz von unterphosphoriger Säure zu Ferrisulfat-Lösung bekommt. Die Ferrisulfatlösung stellte ich $^1/_2$ molekularnormal dar, indem ich 254 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ in 1 l Wasser löste. Die unterphosphorige Säure war 25%ig.

Zu 20 ccm der Ferrisulfatlösung fügt man, zunächst kalt, 6 ccm der unterphosphorigen Säure hinzu. Der hiebei zuerst entstehende Niederschlag löst sich beim Umrühren leicht wieder auf. Die Lösung ist eigentümlich blaßrot[1]. Fügt man zu der Lösung, während man sie mäßig erhitzt, tropfenweise die unterphosphorige Säure, im ganzen etwa 1—2 ccm, hinzu, so erhält man Ausscheidungen von Sulfathypophosphiten innerhalb nicht allzuweiter Grenzen schwankender Zusammensetzung. Die Verhältnisse liegen zwischen den Extremen 3 Fe : 6 H_2PO_2 : 1 SO_4 : 1 OH und 6 Fe : 17 H_2PO_2 : 1 SO_4. Ihrem Habitus nach gleichen diese Verbindungen denen der ersten Reihe der Perchlorate Nr. 15 (S. 51).

Ich gebe folgende Tabelle der Verbindungen, welche man auf die angegebene Weise erhält.

	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes				Gefundene Prozente			
	Fe	H_2PO_2	SO_4	(OH)	Fe		H_2PO_2	SO_4
a.	1	2,04	0,32	0,32	16,04	(16,10)	38,16	8,59.
b.	1	2,05	0,33	0,29	20,36	(18,85)	48,62	10,26.
c.	1	2,26	0,27	0,20	18,63	(16,68)	49,00	7,70.
d.	1	2,43	0,25	0,07	19,38	(18,53)	54,95	8,04.
e.	1	2,66	0,20	—	19,07	(18,87)	59,08	6,49.
f.	1	2,80	0,17	—	18,95	(18,81)	61,83	5,51.

Diesen Angaben liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz	Fe_2O_3	$Mg_2P_2O_7$;	Substanz	(Fe_2O_3)	$BaSO_4$
	g	g	g	g	g	g
a.	0,3826	0,0648	0,1846;	0,1902	(0,0442)	0,0404.

[1] Die von mir benützte Merk'sche unterphosphorige Säure war calciumhaltig. Daher schied sich bei diesem Versuch Calciumsulfat aus, von dem abfiltriert werden mußte.

	Substanz	Fe_2O_3	$Mg_2P_2O_7$;	Substanz	(Fe_2O_3)	$BaSO_4$
	g	g	g	g	g	g
b.	0,5374	0,1564	0,4472;	0,5530	(0,1490)	0,1396.
c.	0,3510	0,0935	0,2944;	0,5149	(0,1228)	0,0963.
d.	0,2996	0,0830	0,2811;	0,3087	(0,0818)	0,0603.
e.	0,3210	0,0875	0,3246;	0,3006	(0,0811)	0,0474.
f.	0,2672	0,0724	0,2828;	0,3023	(0,0813)	0,0405.

17. Chlorid-hypophosphite.

Die Ferrichloridlösung war molekular normal (270,3 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 1 l Wasser), die unterphosphorige Säure 25%ig. Ich fügte zu 10 ccm der Ferrichloridlösung im ganzen etwa 8 ccm der Säure hinzu, wobei man, wie bei der Darstellung der Sulfate Nr. 16, diese am Ende tropfenweise und unter Erwärmen zusetzt. Die sich ausscheidenden weißlichen Salze stimmen in ihren Eigenschaften mit den vorigen überein. Die Mutterlauge ist auffallend kanariengelb. Die Verhältnisse der beiden äußeren Glieder sind 3 Fe : 7 H_2PO_2 : 2 Cl und 3 Fe : 8 H_2PO_2 : 1 OH. Man erhält somit meist schwach basische Salze, am Ende der Reihe steht sogar ein reines Ferrihypophosphit.

Folgende Tabelle gibt Aufschluss über die Reihe dieser Verbindungen:

	Zusammensetzung des erhaltenen Salzes				Gefundene Prozente		
	Fe	: H_2PO_2 :	Cl	: (OH)	Fe	H_2PO_2	Cl
a.	1	: 2,34 :	0,65	—	14,83	40,45	6,13.
b.	1	: 2,43 :	0,46	: 0,11	15,16	42,91	4,43.
c.	1	: 2,56 :	0,20	: 0,24	21,02	62,76	2,67.
d.	1	: 2,65 :	0,02	: 0,33	23,07	71,27	0,29.

Diese Werte ergeben sich aus folgenden Bestimmungen:

	Substanz	Fe_2O_3	$Mg_2P_2O_7$;	Substanz	AgCl
	g	g	g	g	g
a.	0,3325	0,0705	0,2302;	0,2293	0,0568.
b.	0,3272	0,0709	0,2403;	0,3110	0,0557.
c.	0,2518	0,0601	0,2705;	0,3012	0,0325.
d.	0,2347	0,0774	0,2863;	0,4453	0,0053.

V. Ferrihypophosphite.

(Vgl. o. S. 23 ff.)

18. Dihypophosphit (3:8).

Das oben (S. 36) als Ausgangshypophosphit bezeichnete Salz stellt im ganzen das in Rede stehende Hypophosphit mit dem Verhältnis $3\,Fe : 8\,H_2PO_2$ dar. Um es ganz rein darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10,8 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ($^4/_{100}$ Mole) in 40—50 ccm Wasser eine solche von 12,7 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ($^{12}/_{100}$ Mole) in 25—30 ccm Wasser.[1] Man erwärmt dann mäßig, worauf sich der gebildete Niederschlag in ein gut absitzendes, sandiges Pulver verwandelt. (Arbeitet man in anderer Konzentration oder mit mehr oder weniger warmen Lösungen, so kann es vorkommen, daß das Salz mehr oder weniger basisch als das Salz 3:8 ausfällt. Arbeitet man verdünnter und heiß, so erhält man basischere Präparate, die zwischen 3:7 und 3:8 liegen, s. auch Nr. 19). Absaugen und auf Ton trocknen. Weißes lockeres Pulver mit einem geringen Stich ins Rötliche. Das Salz ist wasserhaltig, verwittert aber sehr rasch schon an der Luft. Präparate, die gerade lufttrocken waren, enthielten rund 24 Moleküle Wasser. Ueber Chlorcalcium wird das Salz ziemlich rasch wasserfrei.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right](H_2PO_2)_2 + 24\,H_2O$$

(1137,39; für wasserfreies Salz Mol.-Gew. 705,01).

1. Salz mit 24 H_2O.

I. 0,3026 g Sbst: 0,0634 g Fe_2O_3, 0,2352 g $Mg_2P_2O_7$ —
II. 0,4006 g Sbst: 0,0857 g Fe_2O_3, 0,3168 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.	Fe	14,73	H_2PO_2	45,76.
Gef. I	„	14,65	„	45,41.
II	„	14,96	„	46,20.

2. Ueber $CaCl_2$ entwässertes Salz.

I. 0,4193 g Sbst: 0,1410 g Fe_2O_3, 0,5272 g $Mg_2P_2O_7$ —
II. 0,4873 g Sbst: 0,1653 g Fe_2O_3, 0,6158 g $Mg_2P_2O_7$.

[1] Man kann in diesem Falle auch umgekehrt die Eisenlösung zu der Natriumhypophosphitlösung fügen, wie bei der Darstellung des Ausgangshypophosphits (S. 36).

Ber. Fe 23,76, H_2PO_2 73,83.
Gef. I „ 23,52 „ 73,46.
II „ 23,73 „ 73,84.

19. Sesqui-hypophosphit (6:15).

Für die Darstellung dieses Salzes bemerke ich zuerst, daß frisch gefällte Hypophosphite in Wasser merklich löslich sind. Die Lösungen sind vollständig farblos; daß Ferrihypophosphit gelöst ist, erkennt man an der Fällung von Ferrihydroxyd auf Zusatz von Ammoniak.

Man löst 3,2 g ($^3/_{100}$ Mole) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ in 40 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 2,7 g ($^1/_{100}$ Mol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 60 ccm Wasser hinzu. Bei dieser Konzentration der Lösungen tritt meistens kein Niederschlag auf, oder, wenn dies geschieht, läßt er sich durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung bringen. Er stellt bereits das Sesqui-hypophosphit vor. Schönere Präparate und in besserer Ausbeute erhält man aber aus der obigen Lösung entweder durch Erhitzen oder indem man sie über Schwefelsäure im Vaccuum verdunsten läßt. Der durch Erhitzen abgeschiedene Körper bildet ein voluminöses, feines, rein blaßrötliches Pulver. Das auskristallisierte Salz bildet eine sehr dünne, blaßrote Kruste. Unter dem Mikroskop beobachtet man mitunter bei guter Vergrößerung Blättchen von quadratischem oder rhombischem Umriß. Die Salze sind wasserhaltig, verlieren das Wasser aber so rasch, daß eine genauere Feststellung des Wassergehalts nicht möglich ist.

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)\end{matrix}\right](H_2PO_2)_2 + \left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]H_2PO_2 + x\,H_2O$$

(Mol.-Gew. für wasserfreies Salz 1361,97).

1. Wasserhaltige Salze.

I. 0,3342 g Sbst: 0,0630 g Fe_2O_3 = 13,18 % Fe und
0,2175 g $Mg_2P_2O_7$ = 38,02 % H_2PO_2.
II. 0,1995 g Sbst: 0,0430 g Fe_2O_3 = 15,07 % Fe und
0,1537 g $Mg_2P_2O_7$ = 45,01 % H_2PO_2.
III. 0,2963 g Sbst: 0,0869 g Fe_2O_3 = 20,51 % Fe und
0,3028 g $Mg_2P_2O_7$ = 59,71 % H_2PO_2.

IV. 0,1294 g Sbst: 0,0422 g Fe_2O_3 = 22,81% Fe und
0,1476 g $Mg_2P_2O_7$ = 66,23% H_2PO_2.

Hiernach verhalten sich: Fe : H_2PO_2;

I 1 : 2,48
II 1 : 2,56
III 1 : 2,50
IV 1 : 2,49.

2. Wasserfreie Salze.

I. 0,3026 g Sbst: 0,1063 g Fe_2O_3, 0,3721 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2890 g Sbst: 0,1020 g Fe_2O_3, 0,3542 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber. Fe 24,60, H_2PO_2 70,02.
Gef. I „ 24,57, „ 71,84.
II „ 24,68, „ 71,60.

20. Normales Hypophosphit (3:9).[1]

Zur Darstellung dieser Verbindung muß man ziemlich konzentrierte Lösungen benützen und die Eisenchloridlösung in der Hitze in diejenige des Natriumhypophosphits eingießen.

1. Man kann dieselben Lösungen benützen wie bei der Darstellung des Dihypophosphits (Nr. 18, S. 55), aber man muß die heiße Eisenlösung ziemlich langsam in die gleichfalls erhitzte Natriumhypophosphit-Lösung eingießen, wobei die zuerst entstandene Fällung sich löst. Meistens genügt schon ein größerer Teil der Eisenlösung. Hierbei scheidet sich die Verbindung häufig in Form eines schweren knirschenden, weißen Pulvers aus.

2. Man kann auch konzentriert arbeiten, indem man zu einer heißen Lösung von 5—10 g Natriumhypophosphit in gleichen Teilen Wasser von einer Ferrichlorid-Lösung derselben Konzentration tropfenweise so lange zusetzt, als der zuerst immer entstehende Niederschlag sich löst. Mit einem Male beginnt die Abscheidung einer reichlicheren Menge des Hypophosphits. Die hier ausfallenden Niederschläge können manchmal schwach basisch sein (z. B. 3 Fe : 8,7 H_2PO_2, s. Abschnitt C, S. 33). Aber die im Filtrat von diesen durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid auf dieselbe Weise zu er-

[1] Das Merk'sche Präparat stellt dieses Hypophosphit vor.

haltenen Hypophosphite sind normal. Dieses Präparat ist sehr feinpulvrig und blaßrosa.

3. Endlich bekommt man das normale Salz, jedoch nicht so leicht, bei der Behandlung von Ferrihydroxyd mit wässeriger unterphosphoriger Säure, wie im allgemeinen Teil erwähnt wurde (S. 17). Man muß frisch und kalt gefälltes Ferrihydroxyd benützen, da älteres oder heiß gefälltes nur sehr langsam oder unvollständig in das Hypophosphit verwandelt wird. Man verwendet auf 1 Molekül Ferrihydroxyd etwa 4—5 Moleküle unterphosphorige Säure; je mehr von dieser vorhanden ist, desto rascher verläuft die Umwandlung. Hierbei löst sich ein erheblicher Teil des Ferrihydroxyds und aus dieser Lösung kristallisiert das in Rede stehende Ferrihypophosphit besonders schön und in reichlicher Menge aus.

Auch durch längeres Digerieren von beliebigen Ferrihypophosphiten mit unterphosphoriger Säure bekommt man das normale Salz, hat aber hierbei keine Gewähr für die Vollständigkeit der Umwandlung (s. S. 25).

Die so dargestellten normalen Hypophosphite sind meist wasserfrei. Nur wenn man (nach der zweiten Darstellungsweise) bei größerer Verdünnung, auch bei geringerer Hitze, ein Neutralsalz erhält, so ist es meist wie die andern Hypophosphite wasserhaltig, ebenso wie auch das durch Digestion von Ferrihypophosphiten mit unterphosphoriger Säure erhaltene Präparat.

$[Fe_3 (H_2 PO_2)_6] (H_2 PO_2)_3$ (753,06).

I. 0,2165 g Sbst: 0,0683 g $Fe_2 O_3$, 0,2870 g $Mg_2 P_2 O_7$.
II. 0,3032 g Sbst: 0,0966 g $Fe_2 O_3$, 0,4032 g $Mg_2 P_2 O_7$.
III. 0,1950 g Sbst: 0,0620 g $Fe_2 O_3$, 0,2624 g $Mg_2 P_2 O_7$.

Ber. Fe 22,25, $H_2 PO_2$ 77,75.
Gef. I. „ 22,06, „ 77,45.
II. „ 22,28, „ 77,69.
III. „ 22,22, „ 78,59.

Wasserhaltige Salze:

I. 0,1661 g Sbst: 0,0449 g $Fe_2 O_3$ = 18,91 % Fe und 0,1868 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 65,70 % $H_2 PO_2$.
II. 0,2173 g Sbst: 0,0501 g $Fe_2 O_3$ = 16,13 % Fe und 0,1710 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 45,97 % $H_2 PO_2$.

Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2
I 1 : 2,98
II 1 : 3,06.

21. Monohypophosphit (3:7).

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man ein Ferrihypophosphit, am einfachsten das Ausgangshypophosphit 3 : 8, aber auch ein beliebiges anderes Salz der Base, mit Wasser (5 g mit etwa 50 ccm) 2—3 Stunden am Rückflußkühler. Absaugen, mit heißem Wasser etwas nachwaschen, an der Luft trocknen. Im Filtrat ist zweiwertiges Eisen und Phosphorsäure nachweisbar (S. 24).

Es kommt zuweilen vor, daß nebenher etwas Ferrihydroxyd entsteht und das Präparat verunreinigt. Reine Präparate sind völlig weiß, mit einem geringen Stich ins Rötliche; sie bestehen aus eigentümlich kugligen, lockeren Gebilden. Das frische wasserhaltige Salz verwittert rasch an der Luft, indem es sichtbar zerstäubt. Die Feststellung des Wassergehalts ist daher nicht genau ausführbar. Bei lufttrockenem Salz kommen auf ein Atom Eisen etwa 12 Moleküle Wasser.[1]

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right] H_2PO_2 + x\, H_2O$$ (Mol.-Gew. für wassserfreies Salz 656,96).

1. Wasserhaltige Salze.

I. 0,4810 g Sbst: 0,0857 g Fe_2O_3 = 12,46 % Fe und
0,2816 g $Mg_2P_2O_7$ = 34,20 % H_2PO_2.
II. 0,4272 g Sbst: 0,0804 g Fe_2O_3 = 13,16 % Fe und
0,2624 g $Mg_2P_2O_7$ = 35,88 % H_2PO_2.
III. 0,2589 g Sbst: 0,0513 g Fe_2O_3 = 13,86 % Fe und
0,1670 g $Mg_2P_2O_7$ = 37,68 % H_2PO_2.
IV. 0,4968 g Sbst: 0,1116 g Fe_2O_3 = 15,71 % Fe und
0,3617 g $Mg_2P_2O_7$ = 42,54 % H_2PO_2.
V. 0,1431 g Sbst: 0,0500 g Fe_2O_3 = 24,44 % Fe und
0,1648 g $Mg_2P_2O_7$ = 67,30 % H_2PO_2.

[1] Eine andere Bildungsweise ist im Folgenden (Nr. 22) beschrieben.

Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2

I	1	:	2,36
II	1	:	2,34
III	1	:	2,33
IV	1	:	2,32
V	1	:	2,36.

2. Wasserfreie Salze.

I. 0,3089 g Sbst: 0,1124 g Fe_2O_3, 0,3702 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,3504 g Sbst: 0,1273 g Fe_2O_3, 0,4155 g $Mg_2P_2O_3$.

Ber.	Fe	25,50,	H_2PO_2	69,32.
Gef. I	„	25,45,	„	70,02.
II	„	25,41,	„	69,28.

22. Hypophosphit der Pentahypophosphito-triferri-Base (3:6).

Man behandelt ein ganz beliebiges Salz der Base längere Zeit (2—4 Tage) mit kaltem Wasser. Bei einem gelbgefärbten Salze, wie dem oktaëdrischen Nr. 8, kann man den Umwandlungsprozeß genau verfolgen, da das entstehende Salz weiß ist. Es fördert die Umwandlung, wenn man, besonders am Anfang, das Wasser zuweilen durch neues ersetzt. Aus den abgegossenen wässerigen Lösungen scheidet sich beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure das vorhergehende Salz (Nr. 21) in feinen rötlichen Krusten aus. Der zu hohe Gehalt an unterphosphoriger Säure, den man bei manchen Präparaten findet, rührt daher, daß beim Verdunsten der überstehenden Flüssigkeit sich von dem letzteren Salz beimengt.

Dieses Salz erhält man merkwürdigerweise auch, indem man ein beliebiges Hypophosphit, auch ein basisches Ferrihypophosphit, mit unterphosphoriger Säure digeriert, z. B. 3 g des Ausgangshypophosphits mit 10 ccm 25%iger Säure. Ich erkläre dies aus Löslichkeitsunterschieden des Hypophosphits der Pentabase gegenüber den Hypophosphiten der Hexabase (S. 25).

$$\left[Fe_3 \begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right] H_2PO_2 + x\,H_2O$$ (Mol.-Gew. für wasserfreies Salz 608,91).

1. Wasserhaltige Salze.

I. 0,4196 g Sbst: 0,0863 g Fe_2O_3 = 14,38 % Fe und
0,2764 g $Mg_2P_2O_7$ = 33,52 % H_2PO_2.
II. 0,5955 g Sbts: 0,1345 g Fe_2O_3 = 15,80 % Fe und
0,3677 g $Mg_2P_2O_7$ = 36,07 % H_2PO_2.
III. 0,3840 g Sbst: 0,1199 g Fe_2O_3 = 21,84 % Fe und
0,2046 g $Mg_2P_2O_7$ = 49,34 % H_2PO_2.
IV. 0,4125 g Sbst: 0,1413 g Fe_2O_3 = 23,96 % Fe und
0,4004 g $Mg_2P_2O_7$ = 56,71 % H_2PO.
Hiernach verhalten sich Fe : H_2PO_2.

I	1	:	2,00
II	1	:	1,96
III	1	:	1,94
IV	1	:	2,03.

2. Wasserfreie Salze.

I. 0,3218 g Sbst: 0,1262 g Fe_2O_3, 0,3626 g $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2946 g Sbst: 0,1164 g Fe_2O_3, 0,3215 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.		Fe	27,51,	H_2PO_2	64,11.
Gef.	I	„	27,43,	„	65,83.
	II	„	27,63,	„	63,76.

B. Verbindungen mit dem Aquo-pentahypophosphito-ferri-Anion (S. 30).

1. Kaliumsalz.

Man löst einen Teil (10 g) Ausgangshypophosphit (S. 36) unter Erwärmen in der doppelten Menge (20 g) einer Lösung von Kaliumhypophosphit, die aus gleichen Teilen Kaliumhypophosphit und Wasser bereitet wurde. Aus der blaßroten Lösung scheidet sich im Vakuum über Schwefelsäure im Lauf weniger Tage das Kaliumsalz aus. Da man es nicht mit Wasser waschen kann, muß man es sorgfältig mittels Filtrierpapier von der Mutterlauge befreien. Hierauf trocknet man es über Schwefelsäure.

Aus den jeweiligen Mutterlaugen erhält man das Salz bis zuletzt und immer rein. Die Ausbeute ist sehr gut. Man erhält es auch aus diesen Lösungen, wenn ihnen noch unterphosphorige Säure zugegeben wurde, nur kristallisiert es dann langsamer und nicht so schön aus.

Das Salz bildet sechsseitige Säulen und Tafeln, die bis $^1/_2$ cm lang werden; häufig sind die Täfelchen ganz regelmäßig sechsseitig. Einzelne Kristalle erscheinen farblos und durchsichtig, in dickerer Schicht jedoch zeigen sie violett-rosa-Färbung. Die übrigen Eigenschaften, namentlich auch das Verhalten gegen Wasser, s. o. S. 31.

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}(\mathrm{H_2PO_2})_5\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{K_2}\ (477{,}36).$$

I 0,3000 g Sbst: 0,0503 g Fe_2O_3, 0,3504 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,2614 g Sbst: 0,0950 g K_2SO_4[1]. — II. 0,4160 g Sbst: 0,0690 g Fe_2O_3, 0,4835 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,4471 g Sbst: 0,1630 g K_2SO_4. — III. 0,5131 g Sbst: 0,0849 g Fe_2O_3, 0,5962 g $Mg_2P_2O_7$. — 0,4208 g Sbst: 0,1528 g K_2SO_4.

		Fe	H_2PO_2	K
Ber.		11,70	68,15	16,38.
Gef.	I	11,73	68,24	16,31.
„	II	11,60	67,90	16,35.
„	III	11,57	67,88	16,30.

2. Natriumsalz.

Man verfährt bei der Darstellung dieses Salzes genau wie beim Kaliumsalz; aber nur die erste Kristallisation ist rein, den späteren ist in steigendem Maße Natriumhypophosphit beigemischt. Das Salz besteht aus körnigem, nicht besonders gut ausgebildeten Kriställchen von blaßrötlicher Farbe.

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}(\mathrm{H_2PO_2})_5\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{Na_2}\ (445{,}16).$$

I. 0,1953 g Sbst: 0,0329 g Fe_2O_3 = 11,78 % Fe; 0,2438 g $Mg_2P_2O_7$ = 72,93 % H_2PO_2. — 0,2168 g Sbst: 0,0741 g Na_2SO_4 =

[1] Trennung von der unterphosphorigen Säure nach Oxydation zu Phosphorsäure durch basische Fällung mit Ammonacetat.

11,06 % Na. — II. 0,2106 g Sbst: 0,0288 g Fe_2O_3 = 9,56 % Fe; 0,2245 g $Mg_2P_2O_7$ = 62,28 % H_2PO_2. — 0,2570 g Sbst: 0,0816 g Na_2SO_4 = 10,28 % Na. — III. 0,1750 g Sbst: 0,0284 g Fe_2O_3 = 11,09 % Fe; 0,2189 g $Mg_2P_2O_7$ = 73,08 % H_2PO_2. — 0,2095 g Sbst: 0,0794 g Na_2SO_4 = 12,27 % Na. — IV. 0,4838 g Sbst: 0,0762 g Fe_2O_3 = 11,02 % Fe; 0,5936 g $Mg_2P_2O_7$ = 71,68 % H_2PO_2. — 0,5675 g Sbst: 0,2031 g Na_2SO_4 = 11,59 % Na.

Diese Werte geben die Verhältnisse:

I. 1 Fe : 5,30 H_2PO_2 : 2,28 Na;
II. 1 „ : 5,59 „ : 2,61 „
III. 1 „ : 5,65 „ : 2,68 „
IV. 1 „ : 5,58 „ : 2,55 „

Hieraus geht hervor, daß den Salzen etwas Natriumhypophosphit beigemengt ist, von dem man es nicht befreien kann, da es beim Waschen mit Wasser zersetzt wird (S. 31). Das Präparat IV enthielt hiernach auf ein Molekül Verbindung 0,55 Moleküle Natriumhypophosphit:

$$\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\H_2O\end{matrix}\right]Na_2 + 0{,}55\ Na\ H_2PO_2 \cdot H_2O\ (503{,}50).$$

Ber.: 11,09 Fe 71,72 H_2PO_2 11,65 Na
Gef.: 11,02 „ 71,68 „ 11,59 „

In ähnlicher Weise enthielten die Präparate I—III $^1/_3$ bis $^2/_3$ Moleküle Natriumhypophosphit.

Für das reine Salz sind die berechneten Werte

12,54 Fe, 73,07 H_2PO_2, 10,33 Na.

C. Verbindungen mit komplexem Anion und Kation (S. 33).

1. Verbindungen, die man aus Natriumhypophosphit und Eisenchlorid erhält.

Wie oben S. 33 schon ausgeführt, bekommt man bei der Darstellung dieser Verbindungen nicht immer dasselbe Salz, da die

Menge des zugesetzten Eisenchlorids etwas schwanken kann. Indessen erhält man doch häufig Salze derselben Zusammensetzung.

Man fügt zu einer Lösung von Alkalihypophosphit (8 g) in derselben Menge (8 ccm) Wasser unter Erhitzen tropfenweise eine 50%ige Lösung von Eisenchlorid-hexahydrat. Hierbei entsteht auf den jedesmaligen Zusatz eine Fällung, die aber beim Erhitzen zunächst immer wieder verschwindet, worauf aus der Lösung plötzlich eine reichlichere Menge eines Niederschlags sich ausscheidet. Diese Niederschläge stellen die in Rede stehenden Verbindungen vor. Es sind feine blaßrote Pulver, die man durch Absaugen und Trocknen auf Ton von der Mutterlauge befreit. Man trocknet über Schwefelsäure.

a) Salz mit dem Verhältnis 7 Fe : 19 H_2PO_2:

I. 0,2071 g Sbst: 0,0691 g Fe_2O_3, 0,2622 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0,1683 g Sbst: 0,0567 g Fe_2O_3, 0,2148 g $Mg_2P_2O_7$.

$$\begin{matrix}\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]-H_2PO_2\\ \qquad\diagdown\\ \left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]\diagup\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH_2\end{matrix}\right]\end{matrix}\quad(1679{,}0).$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]-H_2PO_2$$

Ber.	23,28	Fe	73,62	H_2PO_2.
Gef. I.	23,34	„	73,96	„
„ II.	23,58	„	74,56	„

b) Salz mit dem Verhältnis 7 Fe : 20 H_2PO_2:

I. 0,3984 g Sbst: 0,1302 g Fe_2O_3, 0,5194 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0,3522 g Sbst: 0,1137 g Fe_2O_3, 0,4567 g $Mg_2P_2O_7$. — III. 0,3090 g Sbst: 0,1006 g Fe_2O_3, 0,4002 g $Mg_2P_2O_7$. — IV. 0,1822 g Sbst: 0,0593 g Fe_2O_3, 0,2382 g $Mg_2P_2O_7$.

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6]=(H_2PO_2)_2$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]\begin{matrix}\diagdown\\\diagup\end{matrix}\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH_2\end{matrix}\right]\quad(1727{,}1).$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]-H_2PO_2$$

Ber.	22,63	Fe	75,35	H_2PO_2.

Gef. I 22,86 Fe 76,17 H_2PO_2.
„ II 22,57 „ 75,76 „
„ III 22,77 „ 75,66 „
„ IV 22,76 „ 76,18 „

c) Salz mit dem Verhältnis 4 Fe : 11 H_2PO_2:

I. 0,3246 g Sbst: 0,1080 g Fe_2O_3, 0,4156 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0,3504 g Sbst: 0,1158 g Fe_2O_3, 0,4474 g $Mg_2P_2O_7$.

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right]\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH_2\end{matrix}\right] \quad (974{,}05)$$

Ber. 22,93 Fe 73,47 H_2PO_2.
Gef. I 23,29 „ 74,80 „
„ II 23,11 „ 74,58 „

Man sieht, daß die gefundenen Werte für die angegebene Formel zu hoch sind. Diese stimmen jedoch für eine Formel, die ein Molekül Wasser weniger enthält als die oben angegebene (S. 34):

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6]\left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH\end{matrix}\right] \quad (956{,}03).$$

Ber. 23,36 Fe 74,86 H_2PO_2.

Nimmt man auch bei den beiden ersten Salzen ein solches Hydroxo-hypophosphito-Anion an, so sind die hiefür berechneten Werte von denen für die obigen Formeln nicht genügend verschieden, als daß die analytischen Werte zwischen den beiden entscheiden könnten:

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6] - (H_2PO_2)$$
$$\left[Fe_3\begin{matrix}(H_2PO_2)_6\\OH\end{matrix}\right] \diagdown\!\diagup \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH\end{matrix}\right] \quad (1661{,}0).$$
$$- (H_2PO_2)$$

Ber. 23,53 Fe 74,72 H_2PO_2.

$$[Fe_3(H_2PO_2)_6] - H_2PO_2$$
$$\diagdown\!\diagup \left[Fe\begin{matrix}(H_2PO_2)_5\\OH\end{matrix}\right] \quad (1709{,}1).$$
$$[Fe_3(H_2PO_2)_6] = (H_2PO_2)_2$$

Ber. 22,87 Fe 76,13 H_2PO_2.

2. Saures Salz, aus Ferrihypophosphit und unterphosphoriger Säure.

Man erhitzt Ausgangshypophosphit in 50 %iger unterphosphoriger Säure einige Zeit, filtriert vom ungelösten Hypophosphit [1] ab und stellt das Filtrat ins Vakuum über Schwefelsäure. Erst im Laufe von Wochen scheidet sich das Salz in feinen weißlichen Krusten aus. Man befreit sie durch Aufstreichen von Ton von der Mutterlauge und trocknet über Schwefelsäure.

$$\left[Fe_3\,(H_2\,PO_2)_6\right]\left[\begin{matrix}Fe\,(H_2\,PO_2)_5\\ H_2\,O\\ H_2\,PO_2\end{matrix}\right] + 3\,H_3\,PO_2\ (1220{,}3).$$

I. 0,2044 g Sbst: 0,0537 g Fe_2O_3, 0,2813 g $Mg_2P_2O_7$. — II. 0,4073 g Sbst: 0,1059 g Fe_2O_3, 0,5542 g $Mg_2P_2O_7$.

Ber.	18,30	Fe	79,97	H_2PO_2.
Gef. I.	18,37	„	80,40	„
„ II.	18,19	„	79,50	„

[1] Dieses stellt bemerkenswerterweise das basische Hypophosphit 3 Fe : 6 H_2PO_2, von dem oben im Abschnitt A Nr. 22 (S. 25) die Rede war, vor.